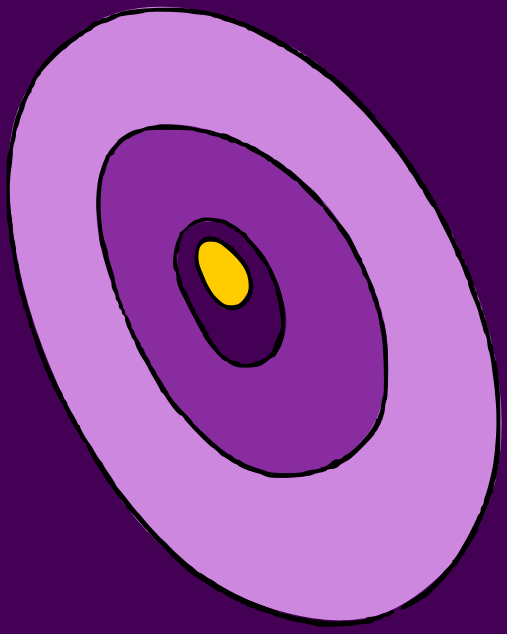
V. Kafarov

MÉTHODES CYBERNÉTIQUES ET TECHNOLOGIE CHIMIQUE



Éditions Mir Moscou

В. В. КАФАРОВ

МЕТОДЫ КИБЕРНЕТИКИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» • МОСКВА

V. KAFAROV

MÉTHODES CYBERNÉTIQUES ET TECHNOLOGIE CHIMIQUE

ÉDITIONS MIR•MOSCOU

TRADUIT DU RUSSE PAR C. SINOLECKA

На французском языке

© Traduction française Editions Mir 1974

AVANT-PROPOS

Dans l'intervalle de temps relativement court qui s'est écoulé depuis la parution de la première édition russe de ce livre (Editions « Chimie », 1968), les méthodes de la cybernétique ont acquis une importance fondamentale dans l'analyse et la synthèse des processus de la technologie chimique. Il est maintenant difficile de mettre en avant un laboratoire de recherches ou une entreprise chimique quelque peu sérieux où ne soient pas employés la méthode fondamentale de la cybernétique — la simulation mathématique — et ses moyens techniques — les calculateurs.

A tous les degrés successifs de la hiérarchie d'une entreprise chimique, depuis le processus unique jusqu'aux ateliers et combinats, les méthodes de la cybernétique sont appliquées à des fins de commande et de planification optimale. La technologie chimique, en tant que science, utilise la méthode de la simulation mathématique pour prévoir et optimiser de façon scientifiquement fondée.

Certaines parties du livre, comme l'exige la période actuelle, ont été soumises à un remaniement considérable lors de la préparation de la seconde édition.

Ont été récrits en entier les parties relatives aux calculateurs numériques et à la commande automatique des systèmes de la technologie chimique, ainsi que les chapitres portant sur la simulation mathématique des processus types de la technologie chimique, sur les éléments de synthèse et d'analyse des systèmes de la technologie chimique et sur l'analyse des systèmes. Une partie a été introduite sur l'élaboration de modèles mathématiques par des méthodes statistiques expérimentales et l'optimisation statistique. Les parties relatives à la simulation mathématique, à l'optimisation (où l'on a introduit la programmation géométrique) et à l'étude de la micro et macrocinétique ont été complétées. On a indiqué le calcul d'une cas-

cade de réacteurs en présence de niveaux de mélange micro et macroscopiques, etc.

L'auteur porte une profonde gratitude à ses collaborateurs de la chaire de Cybernétique des processus de la technologie chimique, à l'Institut de technologie chimique Mendeleïev de Moscou, pour leurs précieux conseils et leur concours lors de la préparation de la seconde édition du livre. J'exprime ma reconnaissance au tenant de la chaire, S. L. Akhnazarova, qui a pris part à la rédaction de la partie relative aux méthodes statistiques expérimentales d'élaboration de modèles mathématiques des processus.

L'auteur sera reconnaissant de tous les souhaits et observations que les lecteurs voudront bien lui exprimer.

V. Kafarov

CHAPITRE PREMIER

NOTIONS FONDAMENTALES DE CYBERNÉTIQUE

La cybernétique peut être définie comme *la science qui étudie les systèmes, de quelque nature que ce soit, qui sont susceptibles de percevoir, conserver et traiter l'information à des fins de commande optimale.*

La cybernétique comprend donc des notions telles que systèmes, information, conservation et traitement de l'information, commande des systèmes et optimisation des systèmes. En outre, elle utilise largement la méthode de simulation mathématique et cherche à obtenir des résultats concrets qui permettent d'effectuer l'analyse et la synthèse des systèmes étudiés et de prévoir leur comportement optimal.

Les méthodes de la cybernétique étant appliquables à n'importe quel système, on peut évidemment les employer en chimie et en technologie chimique et les mettre en pratique à l'aide des moyens techniques de la cybernétique: les calculateurs [1-6]. *

Nous nous bornerons dans ce qui suit à la considération des systèmes techniques qui ont un rapport direct avec la chimie et la technologie chimique

1. Systèmes et processus

Systèmes. On entend par *système chimique* un ensemble de processus physico-chimiques en évolution et de procédés de réalisation de ces processus. Un système chimique comprend donc: le processus chimique proprement dit; l'appareil dans lequel il a lieu; l'ensemble des moyens de contrôle et de commande du processus et des liaisons entre eux. Tout système se compose de parties mutuellement liées et représente en un certain sens un tout fermé, sans quoi on ne saurait l'appeler système.

Tout système comporte des entrées et des sorties (fig. I-1). Les entrées peuvent être les matières premières à traiter, leur composition, leur température, etc.; corrélativement, les sorties peuvent être le produit fini, sa qualité, sa température, etc. Un système est généralement soumis à des perturbations que l'on compense en recourant à des opérations de commande.

---

* Voir références bibliographiques à la fin du chapitre.

Comme exemple d'un tel système, on peut citer n'importe quel processus chimique à contrôler se produisant dans un montage (réacteur) capable d'être commandé (fig. I-2). Le cours du processus est enregistré par le capteur C ; les signaux qui en proviennent sont amplifiés par un amplificateur A prévu à cet effet, puis arrivent dans un transformateur de signaux T (convertissant les signaux électriques en signaux mécaniques, par exemple). Les signaux ainsi transformés agissent sur le régulateur R, qui envoie des signaux à un mécanisme

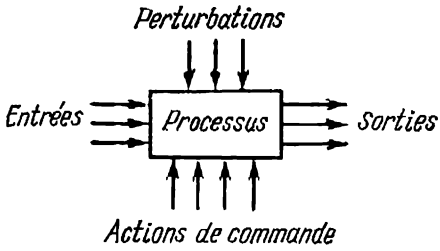


Fig. I-1. Structure élémentaire d'un système

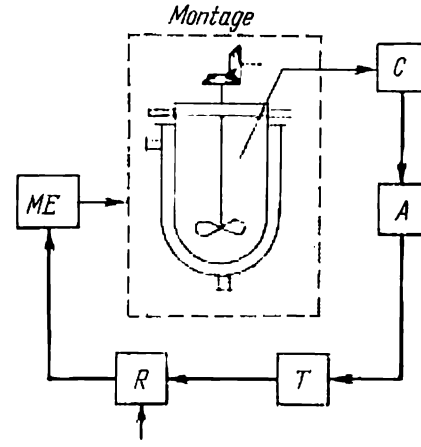


Fig. I-2. Processus chimique contrôlé, considéré comme système

d'exécution ME (soupape sur la ligne d'admission de la matière première ou de l'agent transmetteur de chaleur). Suivant la dernière action ainsi exercée, on augmente ou on diminue la quantité de réactifs ou d'agent transmetteur de chaleur.

On peut diviser conventionnellement l'ensemble des systèmes en grands et en petits systèmes.

Les *petits systèmes* sont déterminés de façon univoque par les propriétés du processus et se limitent à un processus type unique et à ses liaisons internes, ainsi qu'aux particularités d'agencement de l'appareillage.

Les *grands systèmes* constituent des ensembles de petits systèmes dont ils diffèrent quantitativement et qualitativement. Sont inhérents aux grands systèmes : 1) une certaine conception d'ensemble, l'existence d'un but et d'une destination communs ; 2) de grandes dimensions, un grand nombre de fonctions à remplir ; 3) la complexité du comportement ; 4) l'existence d'aspects contraires, concurrents (des processus peuvent suivre dans le système des cours opposés, tendant ainsi à diminuer son efficacité) [4]. Un atelier ou une usine chimique peuvent servir d'exemple de grand système cybernétique.

Processus. Il convient de garder présent à l'esprit le fait que toute production chimique, toute chaîne technologique peuvent être

scindées en un certain nombre de maillons types technologiques dans lesquels évoluent les processus types de la technologie chimique: absorption, rectification, réaction chimique, etc.

Un processus type technologique qui se poursuit dans un appareillage d'une certaine catégorie constitue en même temps un système type à commander. Le critère fondamental servant à rapporter les processus à tel ou tel type est l'identité de leurs particularités physico-chimiques, c'est-à-dire de leurs liaisons internes, matérielles et énergétiques. Un processus type renferme toutes les caractéristiques nécessaires et suffisantes pour permettre de le distinguer d'entre la grande variété des autres phénomènes physico-chimiques. Ce faisant, on tient compte aussi de l'objectif auquel est destiné le processus.

Suivant le caractère de leurs liaisons internes, matérielles et énergétiques, on convient de subdiviser les processus de la technologie chimique en les classes suivantes: hydrodynamiques, thermiques, de diffusion, chimiques et mécaniques.

On divise ces classes en classes types d'après l'objectif poursuivi et leur mode de réalisation spécifique. Par exemple, les processus de diffusion incluent les processus types suivants: absorption (désorption); rectification; extraction; adsorption (désorption); dissolution (cristallisation); séchage; échange d'ions, etc.

Suivant leur nature, les processus se subdivisent en processus déterministes et stochastiques.

On qualifie de *déterministe* un processus caractérisé par des grandeurs qui varient de façon continue, conformément à des lois parfaitement déterminées. Alors, la grandeur de sortie caractérisant le processus est définie de façon univoque par la valeur de la grandeur d'entrée. Pour décrire les processus déterministes, on emploie les méthodes de l'analyse classique et les méthodes numériques. On peut citer comme exemple de processus déterministe le processus en cours dans un réacteur à courant, muni d'un mélangeur, et dans lequel est obtenu un mélange uniforme.

On qualifie de *stochastique* un processus dans lequel la variation des grandeurs caractéristiques se fait de façon désordonnée et souvent discrète. La valeur de la grandeur de sortie, dans ces conditions, ne se conforme pas à la grandeur d'entrée. Pour décrire les processus stochastiques, on utilise les méthodes probabilistes et statistiques. On peut citer comme exemple de processus stochastique un processus catalytique de contact dans lequel la sortie de produit change avec la variation de l'activité du catalyseur en fonction de son vieillissement dans le temps.

Les grands systèmes chimiques se caractérisent de plus en plus par le remplacement d'une formulation déterministe, univoque par une description stochastique, probabiliste, de la liaison entre événements, qui est plus libre et multivoque. C'est là une particularité commune aux nouvelles sciences physiques (physique quantique, etc.) par rapport aux anciennes (mécanique newtonienne). On a déjà

beaucoup écrit sur ce profond remaniement de la science [4]. La raison en est que, de l'étude de systèmes simples et de phénomène isolés, nous passons à celle de systèmes complexes et de phénomènes pris en masse, où ce n'est déjà plus le résultat d'un événement considéré à part qui est important, mais l'effet global d'une masse fondamentale d'événements.

Hiérarchie des systèmes. Toute production chimique est la suite de trois opérations fondamentales: préparation des matières premières, transformation chimique proprement dite et séparation des produits que l'on désire obtenir. Cette suite d'opérations trouve l'expression de son unité dans le *système complexe de technologie chimique* (STC). L'entreprise chimique moderne (usine ou combinat), système de grande échelle, se compose d'un grand nombre de sous-systèmes

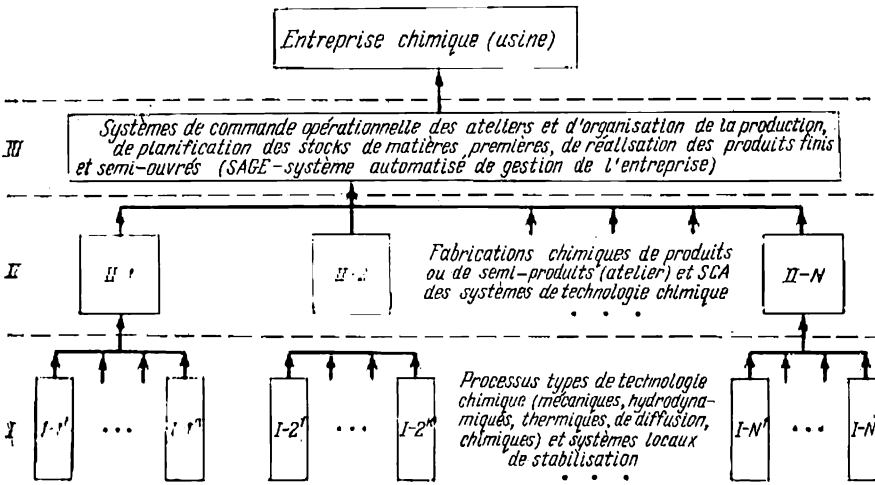


Fig. I-3. Hiérarchie d'une production chimique

mutuellement liés entre lesquels existent des rapports d'interdépendance formant une structure hiérarchique à trois échelons fondamentaux (fig. I-3). Les systèmes relatifs à un échelon inférieur de la hiérarchie, fonctionnant en commun, remplissent alors toutes les fonctions d'un sous-système appartenant à l'échelon suivant, supérieur, de la hiérarchie. Chaque sous-système d'une entreprise se présente comme l'ensemble d'un système de technologie chimique et d'un système de commande automatique (SCA) qui fonctionnent comme un tout en vue d'obtenir un produit ou un semi-produit donné.

Le premier échelon, qui est le plus bas de la structure hiérarchique d'une entreprise chimique, est constitué par des *processus types* de technologie chimique, se déroulant dans un appareillage agencé d'une certaine façon (processus mécaniques, hydrodynamiques, ther-

miques, de diffusion et chimiques), et par des *systèmes locaux de commande de ces processus.* On considère comme un système ou sous-système disposant d'entrées et de sorties (cf. fig. I-1) chacun des processus types avec son appareillage ou chaque ensemble déterminé de processus-types avec ses liaisons mutuelles.

Les entrées, ou grandeurs (ou variables) d'entrée, sont les caractéristiques quantitatives des matériaux de départ (consommation, composition, température, etc.); les sorties, ou grandeurs de sortie, sont les caractéristiques quantitatives des produits finis et des matériaux du processus technologique qui ont été fabriqués (consommation, composition, température, etc.).

Dans l'analyse du fonctionnement des systèmes, on divise les grandeurs d'entrée en grandeurs (actions) de perturbation et de commande. Les grandeurs de perturbation, qui constituent les caractéristiques quantitatives des perturbations extérieures et intérieures auxquelles tout système est soumis (variation de la consommation et de la composition des matières premières, variation de la température dans les appareils, etc.), tendent à contrarier la marche des processus vers le but cherché en les détournant de l'orientation proposée. Pour que les grandeurs de sortie, quand le système est en fonctionnement, soient conformes aux valeurs proposées comme objectifs et ne s'en écartent pas sous l'influence des grandeurs de perturbation, il est indispensable d'agir sur le système par les grandeurs de commande, qui constituent les caractéristiques quantitatives des actions de commande du système (variation de la consommation, de la composition ou d'autres caractéristiques des matières premières à l'entrée).

Les processus types, considérés dans un agencement déterminé de leur appareillage, constituent le plus souvent des systèmes déterministes, pour lesquels les grandeurs de sortie et toutes les grandeurs d'entrée sont connues à l'avance et se correspondent dans une dépendance fonctionnelle univoque. A l'échelon inférieur de la hiérarchie d'une entreprise chimique a lieu un enrichissement structurel de l'information caractérisant le fonctionnement des sous-systèmes; le problème de la commande des sous-systèmes est alors réduit pour l'essentiel à un problème de stabilisation locale des paramètres technologiques des processus types.

A la base du second échelon de la hiérarchie (cf. fig. I-3), on trouve les *ateliers de production* et les *systèmes de commande automatique des ateliers.* L'atelier est un ensemble mutuellement lié de processus types et d'appareils types technologiques qui, lorsqu'ils interagissent, donnent naissance à des perturbations statistiques distribuées dans le temps; autrement dit, il existe alors des corrélations stochastiques entre grandeurs d'entrée et de sortie des sous-systèmes. Pour analyser le fonctionnement des sous-systèmes du deuxième échelon hiérarchique, il est nécessaire d'employer les méthodes mathématiques statistiques et probabilistes. Parmi celles-ci commencent à recevoir une large application certaines branches relativement nouvelles des mathé-

matiques, telles que la théorie des chaînes markoviennes, la théorie des graphes, la théorie des phénomènes d'attente, etc. A cet échelon de la hiérarchie a lieu un enrichissement statistique de l'information et se posent, lors de la commande des sous-systèmes, des problèmes d'optimisation et de programmation en vue d'une coordination optimale du travail des appareils et d'une répartition optimale des charges entre eux.

Le troisième échelon, qui est l'échelon supérieur de la structure hiérarchique d'une entreprise chimique (cf. fig. I-3), est constitué par les *systèmes de commande opérationnelle de l'ensemble des ateliers et les systèmes d'organisation de la production, de planification des stocks de matières premières et de réalisation des produits finis.* A cet échelon de la hiérarchie a lieu un enrichissement sémantique de l'information et surgissent des problèmes d'analyse de situation et de gestion optimale de toute l'entreprise, dont la résolution fait appel aux modèles mathématiques de la technique des systèmes — théorie des jeux, théorie de l'information, recherche opérationnelle, théorie des phénomènes d'attente, etc.— lesquels exigent de recourir à différents spécialistes dans les domaines de l'économie, de la recherche opérationnelle, de l'organisation de la production et de la gestion.

2. Simulation

Les processus modernes de technologie chimique, qui évoluent à des vitesses élevées et sous de hautes températures et de fortes pressions dans des systèmes à plusieurs phases, sont caractérisés par une grande complexité.

Celle-ci se traduit par le nombre considérable et la diversité des paramètres qui déterminent le cours des processus, par le grand nombre de liaisons internes entre ces paramètres et par leur influence réciproque, sans oublier le fait qu'une variation d'un paramètre suscite chez les autres paramètres une variation non linéaire. Cette complexité s'accentue avec l'apparition d'ensembles de boucles de réaction (p. 29) entre les paramètres et avec le développement dans le processus d'orientations concurrentes qui modifient son cours. Au processus se superposent des perturbations distribuées statistiquement dans le temps.

Le potentiel d'information sur les processus de la technologie chimique est apparemment très grand. Afin de laisser passer l'information par les canaux fort étroits de la perception, nous sommes contraints d'amoindrir ce potentiel et de limiter le nombre des possibilités entre lesquelles, par conséquent, un choix se fait. On y parvient par la connaissance du processus au moyen de m o d è l e s, c'est-à-dire de systèmes simplifiés qui reflètent certains aspects, limités au but recherché, des phénomènes produits par le processus considéré. Les apports d'information sont divisés en deux étapes: à la première, le modèle est comparé au phénomène et est considéré comme satisfaisant s'il n'en diverge pas de beaucoup; à la seconde étape,

on confronte ce à quoi l'on s'attend avec ce qu'indique le modèle. Ce processus est appelé *simulation*.

On distingue deux types de simulation : la simulation physique et la simulation mathématique.

Simulation physique

Dans la simulation physique, l'étude d'un phénomène donné s'opère en le reproduisant à des échelles différentes et en analysant l'influence de ses particularités physiques et de ses dimensions linéaires. L'expérience est directement conduite sur le processus physique étudié. On traite les données expérimentales en les représentant en fonction de complexes adimensionnés, qui sont des combinaisons constituées de diverses grandeurs physiques et dimensions linéaires. Cette forme adimensionnée permet d'étendre les relations de dépendance ainsi trouvées à un groupe de phénomènes semblables entre eux, qui se particularisent par une même valeur des complexes adimensionnés caractéristiques, ou critères de similitude. On obtient les complexes adimensionnés à partir d'équations différentielles ou par la méthode de la théorie de la dimension.

La simulation physique se ramène à reproduire la constance des critères de similitude caractéristiques, et dans le modèle, et dans le système étudié. Pratiquement, cela signifie qu'en quelques étapes, il faut reproduire le processus physique analysé, c'est-à-dire passer des échelles inférieures de réalisation aux échelles supérieures en faisant varier suivant des lois déterminées les dimensions linéaires caractéristiques (principe de similitude).

Ainsi, la déformation du modèle physique s'effectue directement sur le système même où se déroule le processus physique. Cette méthode nécessite de reproduire le processus à des échelles de plus en plus grandes (jusqu'à celles de l'usine) et de recourir à des systèmes très complexes, tels que ceux que l'on a à considérer en technologie chimique.

Pour des systèmes relativement simples (systèmes hydrauliques ou thermiques avec courant monophase, par exemple), le principe de similitude et la simulation physique se justifient, dans la mesure où il faut opérer sur un nombre restreint de critères. Mais dans le cas de systèmes et de processus compliqués, décrits par un système complexe d'équations, on obtient toute une série de critères de similitude qui, pris simultanément, deviennent incompatibles et ne peuvent donc pas être réalisés. Le principe de similitude s'est avéré utile dans l'analyse des processus déterministes décrits par les lois de la mécanique classique et évoluant dans des systèmes monophasés à frontières fixes (parois solides en général). Pour l'analyse des processus non déterministes, avec une description stochastique, multivoque, de la liaison entre les phénomènes, et en particulier pour l'analyse des systèmes à deux phases avec surfaces libres et pour celle des processus compliqués par des réactions chimiques [7], l'emploi de la similitude physique devient une source de difficultés.

Simulation mathématique

La simulation mathématique est une méthode de description des processus, sous les aspects quantitatif et qualitatif, à l'aide de ce que l'on appelle les modèles mathématiques.

Dans la construction d'un modèle mathématique, le phénomène réel est simplifié, schématisé, et le schéma obtenu est décrit, en fonction de la complexité du phénomène, par tel ou tel appareil mathématique.

D'un choix heureux du modèle, de la plus ou moins grande exactitude avec laquelle il traduit les traits caractéristiques du processus considéré, dépendent le succès de l'investigation menée et la valeur des conclusions obtenues.

Le modèle doit tenir compte de tous les facteurs qui exercent une influence primordiale sur le processus, tout en évitant de s'encombrer d'une masse de facteurs peu importants, secondaires, dont la prise en compte ne ferait que compliquer la discussion mathématique et gêner une vue d'ensemble des recherches effectuées.

Suivant le processus considéré, la *description mathématique* qui compose la structure du modèle se présente sous la forme d'un système d'équations finies ou d'équations différentielles traduisant l'influence mutuelle des divers paramètres, sans que, d'ailleurs, la présence dans cette description d'équations d'un type donné (finies, par exemple) exclue la possibilité que les équations de l'autre type (différentielles) y figurent également.

Pour trouver le mode de dépendance entre paramètres déterminants et déterminés, on peut, pour tout ensemble de valeurs des paramètres, calculer sous une forme explicite les paramètres déterminés, à l'aide d'un a l g o r i t h m e, à partir des équations de la description mathématique.

Le modèle doit offrir une description qualitative et quantitative suffisamment fidèle des propriétés du processus à simuler, c'est-à-dire être a d é q u a t à ce processus. Pour tester l'adéquation du modèle mathématique au processus réel, il faut comparer les résultats d'une mesure prise au cours du processus avec les résultats de la prévision faite par le modèle dans des conditions identiques (pour des valeurs déterminées des paramètres).

Ainsi, le modèle par lequel est interprété un processus physico-chimique se présente sous la forme d'une certaine écriture mathématique, qui fait la jonction entre les faits d'expérience et établit une corrélation entre les paramètres du processus étudié. Pour ce faire, on utilise, outre les données expérimentales qui s'avèrent indispensables, des méthodes théoriques. Le but final de l'élaboration de modèles mathématiques consiste en la prévision des résultats relatifs à la conduite du processus et en la formulation de recommandations concernant les possibilités d'influer sur le cours dudit processus. Lorsqu'on ne dispose pas d'une information suffisante sur les phénomènes analysés, on commence leur étude par la construction de modè-

les les plus simples possibles, mais sans transgresser les traits fondamentaux (qualitatifs) propres au processus étudié.

Il résulte de ce qui vient d'être dit qu'une simulation mathématique comprend trois étapes: 1) formalisation du processus étudié: élaboration de la description mathématique de son modèle; 2) création d'un algorithme simulant le processus étudié; 3) constatation de l'adéquation entre le modèle et le système étudié. *

Lors d'une simulation mathématique, la déformation du modèle associé au processus est étudiée non pas, comme en simulation physique, sur un modèle physique, mais directement sur le modèle mathématique lui-même, à l'aide de calculateurs électroniques. Les modifications des paramètres susceptibles d'influer sur le processus sont fournies directement depuis le pupitre de commande du calculateur suivant un programme (algorithme) déterminé, et le calculateur donne les valeurs des paramètres de sortie qui sont obtenues dans de telles conditions.

Combinées aux moyens de calcul numérique modernes, les méthodes de simulation mathématique permettent, moyennant des dépenses matérielles relativement peu importantes, d'examiner différentes variantes pour l'agencement d'appareillage du processus, d'en étudier les particularités essentielles et de mettre à jour des possibilités cachées de perfectionnement. De la sorte, on est assuré de trouver les solutions optimales dans le cadre du modèle utilisé.

Il ne faut pas oublier que la simulation mathématique ne s'oppose en aucune façon à la simulation physique, mais est plutôt appelée à la compléter par l'arsenal de procédés de description mathématique et d'analyse numérique qu'elle met à notre disposition. Fondamentalement, les méthodes de simulation physique sont elles aussi basées sur la possibilité d'identifier les descriptions mathématiques des processus dans le système étudié et son modèle physique. Toutefois, elles n'examinent pas les propriétés concrètes de la description mathématique, mais ne font que se borner à juger de la possibilité d'identifier divers systèmes, en s'appuyant sur la comparaison de certains complexes caractéristiques tirés de communes équations mathématiques.

Les méthodes de simulation physique sont en train d'acquérir aujourd'hui une qualité nouvelle: on peut les utiliser pour trouver les limites de déformation des coefficients qui entrent dans les équations du modèle mathématique, et, par cela même, pour faire l'analyse dimensionnelle du processus soumis à la description mathématique et établir si le modèle est adéquat au système étudié.

Les méthodes de simulation mathématique sont employées pour étudier les propriétés des processus soumis à une description mathématique. Suivant le caractère plus ou moins complet de cette description, on peut distinguer deux cas limites: a) on connaît un systè-

---

* *Remarque.* Pour l'examen détaillé des étapes d'une simulation mathématique, se reporter à la p. 135.

me complet d'équations qui décrit l'ensemble des aspects essentiels du processus, les valeurs numériques des paramètres de ces équations étant elles aussi toutes connues ; b) il n'y a pas de description mathématique complète du processus. Ce deuxième cas est typique de la résolution des problèmes cybernétiques, dans lesquels la commande des processus doit être assurée en ne disposant que d'une information incomplète sur le système et sur les perturbations qui agissent sur lui. La résolution du problème de création d'un modèle est alors menée en parallèle avec celle du problème de simulation, ce qui différencie nettement ce cas d'avec la simulation des processus qui se prêtent à une description mathématique.

Lors d'une simulation mathématique, on analyse le processus sur un calculateur en faisant varier les divers paramètres dont les liaisons sont exprimées par le modèle mathématique, ce qui permet d'obtenir rapidement des renseignements sur les différentes variantes du processus étudié. Il importe de noter qu'en un délai relativement court, il est possible de reproduire les variantes optimales du modèle mathématique, autrement dit, de réaliser son optimisation et celle, par conséquent, du processus lui-même. La simulation mathématique réclame bien moins de dépenses que la simulation physique, que l'on exprime les coûts en argent ou en temps.

La simulation mathématique fait également appel au principe d'isomorphie des modèles mathématiques, c est-à-dire à l'identité formelle des descriptions mathématiques de phénomènes dont la nature physique est différente. Prenons les équations différentielles ci-dessous, qui décrivent divers phénomènes physiques :

transfert de quantité d'énergie (force de frottement),

$$\tau = -\mu \frac{dw}{dx} \qquad \text{(loi de Newton)} ;$$

transfert de chaleur (flux de chaleur),

$$q = -\lambda \frac{dt}{dx} \qquad \text{(loi de Fourier)} ;$$

transfert de matière (flux de matière),

$$q_M = -D \frac{dc}{dx} \qquad \text{(loi de Fieck)} ;$$

transfert d'électricité,

$$i = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dU}{dx} \qquad \text{(loi d'Ohm)}.$$

Il est facile de voir que dans toutes ces expressions figurent respectivement les gradients : de vitesse dw/dx, de température dt/dx, de concentration dc/dx et de tension dU/dx. Il est clair qu'en introduisant les coefficients rectificatifs correspondants, on peut simuler l'un quelconque de ces phénomènes au moyen d'un transfert d'électricité.

Ce principe d'analogie, au terme de la résolution d'un seul problème concret, permet d'obtenir de l'information sur les propriétés de toute une classe de systèmes caractérisés par une description mathématique analogue. Il devient ainsi possible d'utiliser les résultats obtenus lors de l'étude de certains systèmes en vue de l'analyse d'autres systèmes, même si ceux-ci ont trait à des domaines différents de la science et de la technique. Cette dernière circonstance apparaît comme l'une des conséquences les plus importantes de l'emploi de la méthode de simulation mathématique. Sur le principe d'analogie se fonde le fonctionnement des calculateurs analogues, qui permettent de simuler des processus physico-chimiques de nature diverse.

Types fondamentaux de modèles mathématiques. Les types de modèles mathématiques sont déterminés par les conditions concrètes de réalisation du processus dans un appareillage donné.

Si les variables fondamentales du processus varient aussi bien dans le temps que dans l'espace, ou bien si lesdites variations se produisent seulement dans l'espace, mais avec une dimension supérieure à un, les modèles qui décrivent de tels processus sont appelés *modèles à paramètres distribués* et se présentent sous la forme d'équations différentielles aux dérivées partielles.

Lorsque les variables fondamentales du processus ne varient que dans le temps, les modèles qui décrivent de tels processus sont appelés *modèles à paramètres concentrés* et se présentent sous la forme d équations différentielles ordinaires.

Les processus de la technologie chimique se distinguent par leur grande complexité, ainsi qu'on le constate dans la grande quantité d'information contenue dans ces systèmes et dans l'influence mutuelle de leurs paramètres. Aussi est-il commode de composer les modèles mathématiques de tels processus selon des morceaux distincts (principe des blocs), ce qui facilite grandement leur réalisation sur calculateur. On obtient le modèle complet, dans chaque cas concret, en combinant les variantes des divers morceaux (blocs). Nous considérerons plus loin les schémas de démembrement d'un modèle complet après avoir pris connaissance des principes d'emploi des calculateurs.

Le problème fondamental de la cybernétique consiste en la commande du système ou du processus considéré. Il en résulte qu'un modèle mathématique complet comprend la description des liaisons entre les variables fondamentales du processus dans les régimes stationnaires (modèle statique), et aussi dans le temps, lorsqu'on passe d'un régime à un autre (modèle dynamique) [7].

Modèle statique. Un modèle statique ne prend pas en considération les variations dans le temps des paramètres du processus. L'élaboration d'un modèle statique du processus est précédée de l'analyse de sa nature physico-chimique, du but auquel il est destiné et des équations fondamentales qui décrivent la classe à laquelle il appartient et ses particularités en tant que processus type.

On met ensuite en évidence les paramètres d'entrée et de sortie du processus (fig. I-4). En font partie : les variables dont la variation est en relation avec les particularités d'évolution du processus (v a r i a b l e s d e c o m m a n d e) ; les variables dont la variation influe directement sur la marche du processus et que l'on peut non seulement mesurer, mais aussi faire varier dans un but déterminé (a c t i o n s d e c o m m a n d e) ; les variables dont la variation influe directement sur la marche du processus et qu'il est impossible

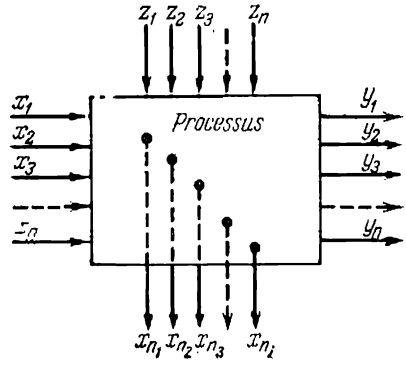


Fig. I-4. Variables d'entrée et de sortie d'un processus :
$x_1, \ldots, x_n$ — actions de commande ; $x_{n_1}, \ldots, x_{n_n}$ — variables intermédiaires ; $y_1, \ldots, y_n$ — variables de commande ; $z_1, \ldots, z_n$ — actions de perturbation

de faire varier dans un but quel qu'il soit (a c t i o n s d e p e r t u r b a t i o n) ; les variables dont la variation est en relation indirecte avec les particularités d'évolution du processus (v a r i a b l e s i n t e r m é d i a i r e s). On détermine ensuite la liaison entre les variables indiquées ci-dessus et les conditions aux limites du processus en évolution.

Le modèle statique d'un processus type doit être construit en tenant compte de tous les régimes technologiques de travail possibles concernant le système type.

Modèle dynamique. L'élaboration d'un modèle dynamique se ramène à obtenir ce que l'on appelle les caractéristiques dynamiques du processus, c'est-à-dire à établir quelles sont les liaisons qui unissent ses variables fondamentales lorsque celles-ci varient dans le temps. Les caractéristiques dynamiques peuvent être obtenues soit par la théorie, soit par l'expérience, soit par combinaison des deux méthodes.

L'obtention par l'expérience des caractéristiques dynamiques est fondée sur une expérimentation consistant à causer une perturbation à l'entrée du système étudié et à analyser dans le temps, à sa sortie, le passage de cette perturbation à travers le système. Cette expérimentation repose sur les lois de propagation d'un signal étu-

diées par les théories de l'information et de la commande (cf. ci-dessous).

Le modèle dynamique d'un processus se construit avec les fonctions de transfert reliant à une ou plusieurs variables la variable dépendante choisie; avec les équations différentielles ordinaires ou aux dérivées partielles obtenues par voie théorique, incluant toutes les variables dépendantes et indépendantes qui s'avèrent indispensables; avec les équations obtenues pour certains éléments du processus type, éléments dont on peut considérer les actions indépendamment l'une de l'autre.

Le *modèle mathématique complet* d'un processus comprend: les variables fondamentales du processus, les liaisons entre variables fondamentales dans les régimes stationnaires, les contraintes sur le processus, le critère d'optimalité, les liaisons entre variables fondamentales en régime non stationnaire.

Les étapes schématiques de la construction d'un modèle mathématique complet sont représentées fig. I-5.

Modèles rigides et stochastiques. Suivant la nature du phénomène considéré — déterministe ou stochastique — on distingue les modèles mathématiques suivants [4]: rigide analytique; rigide numérique; stochastique analytique; stochastique numérique (modèle de «Monte-Carlo»).

Notons toutefois que dans un certain nombre de cas pratiques des modèles sont créés, qu'on ne peut rapporter à aucun des types qui viennent d'être énumérés. Le choix du type de modèle dépend dans une large mesure de la plus ou moins grande simplicité de la résolution.

Les *modèles rigides* (analytique et numérique) décrivent généralement des processus déterministes, sans employer de distributions statistiques de probabilités. Il ne s'ensuit pas obligatoirement que les phénomènes qui sont à la base du processus — surtout si l'on utilise un modèle rigide numérique — ne soient pas de nature statistique. Cette définition des modèles rigides signifie simplement que nous voulons avoir affaire à des v a l e u r s m o y e n n e s, non à des distributions entières.

Les *modèles stochastiques* (analytique et numérique) décrivent généralement des processus stochastiques.

Lors de la construction de modèles rigides, on utilise différentes méthodes mathématiques classiques: équations différentielles, équations aux différences linéaires, équations intégrales et opérateurs de réduction à des modèles algébriques. Les modèles stochastiques expriment les lois de distribution des variables discrètes et continues, ainsi que la distribution des statistiques (échantillons). Ces méthodes sont examinées en théorie des probabilités et en statistique mathématique.

Les modèles statistiques présentent par rapport aux modèles analytiques cet avantage qu'ils n'exigent pas de grosses simplifica-

tions et permettent de prendre en compte un grand nombre de facteurs. En revanche, les résultats d'une simulation statistique sont beaucoup plus difficiles à analyser et à bien comprendre. De ce point de vue, des modèles analytiques plus grossiers peuvent s'avérer préférables. En fait, les meilleurs résultats sont obtenus par utilisation conjointe de modèles analytiques et statistiques : un modèle analy-

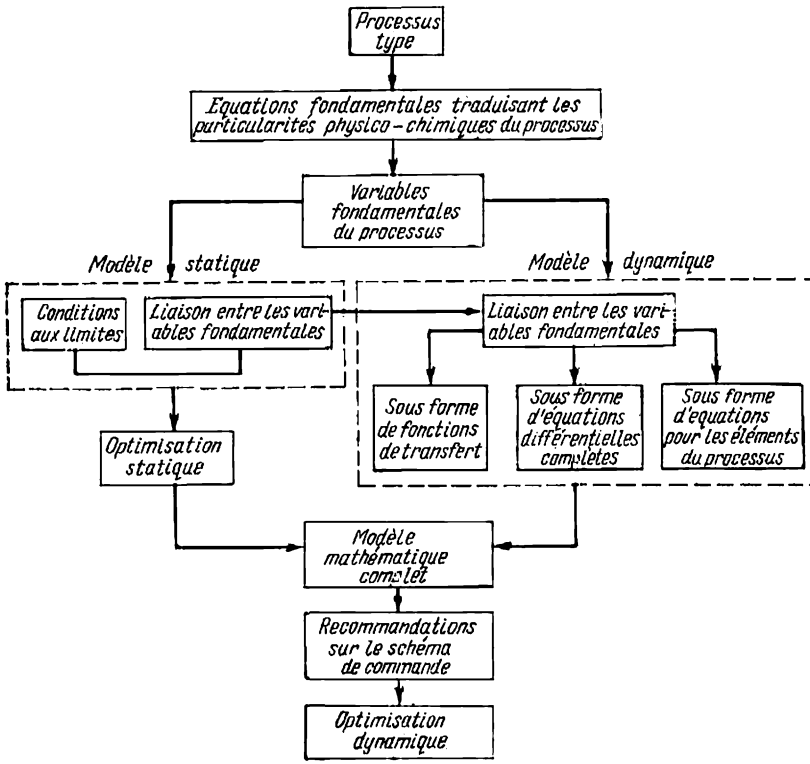


Fig. I-5. Etapes de construction d'un modèle mathématique complet de processus

tique simple permet de débrouiller les grandes lignes du phénomène et de trouver les voies de recherches ultérieures où pourront s'appliquer des modèles statistiques aussi complexes que l'on veut.

Principe de la « boîte noire». Quand, dans l'analyse de processus complexes, il s'avère impossible de trouver les liaisons intérieures au système, on applique en cybernétique le principe de la « boîte noire». Ce principe consiste à utiliser seulement le mode de variation des variables de sortie en fonction des variables d'entrée pour faire la description mathématique du processus lorsqu'on n'a pas d'information sur la nature même de ce processus, sur sa structure interne.

La notion de « boîte noire » est du nombre des notions fondamentales de la cybernétique ; elle aide à s'abstraire de la structure interne des systèmes complexes lorsqu'on étudie leur comportement, c'est-à-dire leurs réactions à diverses actions extérieures. Beaucoup de systèmes, et surtout de grands systèmes, s'avèrent si compliqués que même en disposant d'une information complète sur l'état de leurs éléments, il est pratiquement impossible de lier cette information au comportement du système tout entier. Dans des cas semblables, représenter le système complexe sous la forme d'une certaine « boîte noire » fonctionnant de façon analogue facilite la construction d'un modèle simplifié. En analysant le comportement du modèle et en le comparant à celui du système, on peut tirer une série de conclusions quant aux propriétés du système lui-même et choisir, lorsque ces propriétés coïncident avec celles du modèle, une hypothèse de travail sur la structure supposée du système étudié.

Le principe de la « boîte noire » s'avère d'une grande utilité quand on remplace un système par un autre système fonctionnant de façon analogue. C'est le cas pour l'automatisation de la fabrication de substances délétères, où surgit la nécessité de substituer au manipulateur une installation automatique qui soit capable de remplir les mêmes fonctions.

3. Concepts fondamentaux de la théorie de l'information

L'information et sa mesure quantitative. En précisant le sens de la notion de système, nous avons constaté qu'un système se compose d'éléments, ou m a i l l o n s, distincts. Les lignes qui représentent les canaux de transmission de l'information dans le système (cf. fig. I-2) constituent en somme les l i a i s o n s de ce système. L'information se transmet d'un maillon à un autre par les lignes de liaison. Chaque maillon du système a une entrée et une sortie. Dans son acception cybernétique, un système n'est pas une accumulation disparate d'éléments divers, mais un réseau d'information solidement lié.

Nous nous poserons les questions suivantes : que convient-il d'entendre par information et quelle en est la mesure quantitative ?

Le terme *d'information* désigne tous les renseignements, quels qu'ils soient, qui tirent initialement leur source de l'expérience, des observations *.

Les phénomènes complexes, auxquels se rattachent précisément de nombreux processus de la technologie chimique, présentent généralement une grande diversité dans leurs liaisons internes et sont soumis à des variations stochastiques. C'est pourquoi les renseignements relatifs à de tels processus, lorsqu'on s'attend à ce qu'ils

* Cette formulation ne prétend pas donner une définition générale de la notion d'« information » et est ici utilisée uniquement pour être appliquée aux calculs relatifs aux systèmes de la technologie chimique.

suivent un cours déterminé, peuvent être exprimés statistiquement, ce qui signifie que le calcul de l'information est fondé sur des considérations probabilistes.

Si une expérience peut admettre N résultats et si n de ces résultats sont favorables, alors la probabilité qu'un cas soit favorable est

$$P = \frac{n}{N}. \qquad (I,1)$$

D'après la formule (I,1), une probabilité se présente sous la forme d'une fraction ; or, considérer des rapports de probabilités conduit à manier des fractions à plusieurs étages, lesquelles sont peu commodes. Il est donc judicieux d'introduire des logarithmes de probabilités lorsqu'on veut exprimer une quantité d'information qui porte sur des rapports de probabilités, car dans ce cas la multiplication et la division d'une quantité par une autre sont remplacées par l'addition et la soustraction de leurs logarithmes. En conséquence, on exprimera la quantité d'information transmise par le rapport du logarithme de la probabilité après réception de l'information (P_1) au logarithme de la probabilité avant réception de l'information (P_2) :

$$i = \frac{\log_2 P_1}{\log_2 P_2}. \qquad (I,2)$$

Dans cette formule, les logarithmes sont pris dans la base 2.

On adopte pour unité d'information l'unité binaire, ou *bit* (des mots anglais « binary digit »), qui prend avec une égale probabilité deux valeurs distinctes (0 et 1) ; ceci convient particulièrement pour des objectifs techniques, ce qui explique que l'on choisisse le système de numération binaire à la place du système décimal habituellement utilisé. Ce choix, au demeurant, a une signification plus profonde.

L'un des fondateurs de la cybernétique, Wiener [1], l'avait définie comme la science de la relation entre l'homme et la machine. Par la suite, il fut établi que la structure des chaînes nerveuses de l'homme, composées de cellules nerveuses (neurones), était analogue à la structure des liaisons dans les systèmes soumis à commande.

Il s'est trouvé que les processus qui ont lieu dans ces chaînes et ces liaisons ressemblent à ceux des systèmes commandés : l'accumulation et le traitement de l'information y présentent un caractère discret, selon le principe « oui-non ». Les cellules nerveuses, tout comme les triggers (éléments fixateurs) des calculateurs, ne peuvent exister que dans deux états, suivant qu'elles sont excitées (« marche ») ou non (« arrêt »). Il est évidemment plus simple de construire un calculateur qui discrimine deux états qu'un calculateur qui en discrimine 10 — les 10 signes du système décimal.

De là vient directement que l'on emploie le système de numération binaire aussi bien dans l'évaluation de l'information que dans la construction des calculateurs. Alors, deux signes seulement figurent : 1 et 0, et tout calcul revient à combiner diversement ces signes.

Le passage du système de numération décimal au système binaire

est très simple : il suffit de diviser successivement le nombre exprimé dans le système décimal par la base du système binaire, soit 2, et d'écrire le dernier résultat et, à sa suite, les restes après soustraction *.

Exemple I-1. L'opération de conversion du chiffre 34 dans le système binaire se présente de la façon suivante (dans le système décimal, ce chiffre s'écrit sous la forme $34 = 4 \cdot 10^0 + 3 \cdot 10^1$) :

$$
\begin{array}{l|l}
34 & \\
0 & 2 \\
\hline
17 & 2 \\
\hline
1 & 8 \\
\hline
0 & 4 \\
\hline
0 & 2 \\
\hline
0 & 1
\end{array}
$$

Ainsi, dans le système binaire, le chiffre 34 s'écrit : 100 010.

Le passage inverse du système binaire au système décimal est simple lui aussi : il n'y a qu'à écrire selon leurs rangs les signes avec la base 2 et à effectuer les opérations élémentaires d élévation à une puissance et d'addition :

$$0 \cdot 2^0 + 1 \cdot 2^1 + 0 \cdot 2^2 + 0 \cdot 2^3 + 0 \cdot 2^4 + 1 \cdot 2^5 = 34.$$

L'avantage du système binaire réside dans la simplicité d'exécution des calculs et d'application de la logique mathématique ; en effet, toutes les variables algébriques ne peuvent prendre que deux valeurs numériques : 0 et 1. Sur la base du principe de numération binaire, le mathématicien anglais Boole (1815-1864) a élaboré un appareil de logique mathématique très complet, l'algèbre booléenne.

Donnons quelques exemples de calcul en système binaire.

Exemple I-2. Les opérations de multiplication et d'addition des nombres binaires à un chiffre se présentent sous la forme des tables suivantes :

table de multiplication

$$0 \cdot 0 = 0 \qquad 1 \cdot 0 = 0$$
$$0 \cdot 1 = 0 \qquad 1 \cdot 1 = 1$$

table d'addition

$$0 + 0 = 0 \qquad 1 + 0 = 1$$
$$0 + 1 = 1 \qquad 1 + 1 = 10.$$

Dans ce dernier cas, l'addition en système décimal donne : $1 + 1 = 2$, mais 2, en système binaire, est l'unité dans le rang suivant, su, érieur ; c'est pourquoi nous écrivons 0 et reportons 1 au rang supérieur.

En 1948, Shannon [8] a proposé, pour calculer la quantité d'information en cas d'événements à probabilités inégales, une équation

---

* *Remarque.* Il existe encore d'autres méthodes de passage d'un système de numération à un autre (cf., par exemple, V. Kafarov, V. Vetokhin, A. Boyarinov « Programmation et méthodes numériques en chimie et en technologie chimique », M. ; « Science », 1972).

d'entropie d'information analogue à la formule connue de Boltzmann pour l'entropie :

$$i = -(P_1 \log_2 P_1 + P_2 \log_2 P_2 + \ldots + P_m \log_2 P_m) =$$
$$= -\sum_{j=1}^{m} P_j \log_2 P_j, \qquad (I,3)$$

où $P_1, P_2, \ldots, P_m$ sont les probabilités des événements 1, 2, . . ., j.

Le signe moins dans le second membre de l'équation de Shannon est dû à ce que les termes $P \log_2 P$ sont tous non positifs. La probabilité P, si elle n'est pas nulle, est un nombre positif inférieur ou égal à 1 ; autrement dit, $\log_2 P$ est un nombre négatif ou nul ; il en est donc de même du produit $P \log_2 P$. Ainsi, le signe moins rend positif le second membre de cette équation.

Il résulte de l'équation (I,3) que la mesure de quantité d'information possède la propriété d'additivité, puisque les parenthèses renferment la somme des quantités d'informations des différents événements. En d'autres termes, l'équation de l'entropie d'informations, comprenant la série des événements possibles et les valeurs connues de leurs probabilités, montre quel est le résultat de l'ensemble de ces événements. Cela signifie que sont levées toutes les indéterminations sur le résultat des événements, quelles que soient ces indéterminations, ou encore que l'information peut être considérée comme mesurant le degré d'ordonnancement du système, comme une mesure de l'ordre dans lequel il se trouve.

A titre d'exemple, considérons trois cas extrêmes :

1. Supposons qu'un événement soit certain, c'est-à-dire que sa probabilité soit égale à un (« lors d'un réchauffement, la température s'accroît »). Dans ce cas,

$$i = -(1 \log_2 1 + 0 + \ldots + 0) = 0,$$

ce qui signifie que le système ne comporte aucune indétermination et que ce dont on peut faire part sur une expérimentation de ce système ne contient aucune information.

2. Si un événement, considéré seul, est de probabilité nulle, il ne comporte lui non plus aucune information (« en l'absence d'interaction chimique, la composition du système ne change pas ») ; en effet,

$$i = -0 \log_2 0 = 0.$$

3. Les porteurs de la plus grande quantité d'information sont les événements également probables (« lors d'une interaction chimique, la température se répartit uniformément dans le volume de réaction »), c'est-à-dire les événements pour lesquels $P_1 = 1/2$ et $P_2 = 1/2$; en effet,

$$i = -\left(\frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2}\right) = 1.$$

Signaux. Dans les systèmes, l'information se transmet toujours sous forme de signaux, qui représentent toujours quelque manifestation des forces de la nature : mouvement mécanique, chaleur, propagation d'une substance, courant électrique, son, lumière, onde radio, etc. Un signal correspond toujours au système qui le reçoit et l'exécute, puisque c'est dans ce système que se trouve l'énergie qui sera dirigée vers l'exécution du signal reçu.

Les signaux se caractérisent par le fait que leur action est orientée ; dans un système constitué d'une série de maillons, chacun de ceux-ci constitue un capteur du signal par rapport au maillon suivant, lequel sert donc de récepteur du signal et de capteur pour le maillon suivant. Cette orientation de la propagation des signaux est illustrée de façon concrète par le schéma donné plus haut (cf. fig. I-2).

Dans ce cas précis, la transmission du signal (de l'action) à travers les maillons s'effectue dans une seule direction : les paramètres d'entrée et de sortie d'un maillon restent respectivement la cause et la conséquence de la variation de régime et ne peuvent échanger leurs places ; autrement dit, la direction de l'action ne peut être inversée.

Les capteurs et récepteurs de signaux qui composent un système constituent un canal de liaison. De la sorte, les signaux transmettent l'information par les canaux de liaison.

Maillons types d'un système. Le caractère de la propagation d'un signal à travers un maillon reflète les propriétés de ce maillon. La grande variété des maillons des divers systèmes peut être ramenée tout entière à quelques maillons types. C'est pourquoi, pour estimer quantitativement les propriétés de tel ou tel maillon, pour en tirer un modèle mathématique, on compare le caractère de la propagation du signal dans ce maillon au caractère de la propagation du signal dans les maillons types.

En fonction du caractère de la variation du signal à l'entrée du maillon, on a aussi une variation du caractère du signal à sa sortie. D'habitude, lorsqu'on établit le modèle mathématique d'un maillon, les signaux sont appliqués à l'entrée de ce maillon par trois procédés :

1. On fait varier en échelon jusqu'à la nouvelle valeur la grandeur d'entrée (par exemple, la concentration d'un indicateur dans le système), obtenant ainsi ce que l'on appelle une *F*-courbe de sortie (fig. I-6, *a*) : c'est la perturbation en échelon.
2. On fait varier instantanément la grandeur d'entrée (fonction-delta), obtenant ainsi ce que l'on appelle une *C*-courbe de sortie (fig. I-6, *b*) : c'est la perturbation en impulsion.
3. On fait varier la grandeur d'entrée selon des lois d'oscillation harmonique, obtenant ainsi à la sortie une sinusoïde dont l'amplitude et la phase ont changé (fig. I-6, *c*) : c'est la perturbation sinusoïdale (caractéristiques en fréquence).

Nous allons examiner sur l'exemple des maillons types fondamentaux le caractère des courbes de sortie (*F*-courbes) lorsqu'on a à l'entrée une perturbation en échelon.

Nous introduisons les notations suivantes: x est la valeur de la grandeur d'entrée (pour une action en échelon), y celle de la grandeur de sortie, τ le temps.

Maillon sans inertie. Ce maillon est aussi appelé amplificateur, sans capacité ou proportionnel. Pour un tel maillon, le signal de sortie est proportionnel au signal d'entrée, soit:

$$y = Kx, \qquad (I,4)$$

où K est le coefficient de proportionnalité, ou d'amplification du maillon (p. 32).

Nous obtiendrons une droite en coordonnées $y - \tau$ (fig. I-7, *a*), ce qui signifie que si l'on fait subir à la variable d'entrée une variation en forme de saut, on obtiendra une variation du même type pour la variable de sortie.

Maillon à inertie. Ce maillon est aussi appelé apériodique, à capacité unique, statique ou de relaxation. Lorsqu'on fait subir une variation en forme de saut au signal d'entrée, le signal de sortie, pour un tel maillon, tend de façon apériodique (suivant une loi exponentielle) vers un nouvel état permanent (fig. I-7, *b*). L'équation du maillon est

$$y = Kx\,(1 - e^{-\tau/T}), \qquad (I,5)$$

où T est la constante de temps, définie par la capacité du maillon V et par sa capacité de transmission V_s (p. 31).

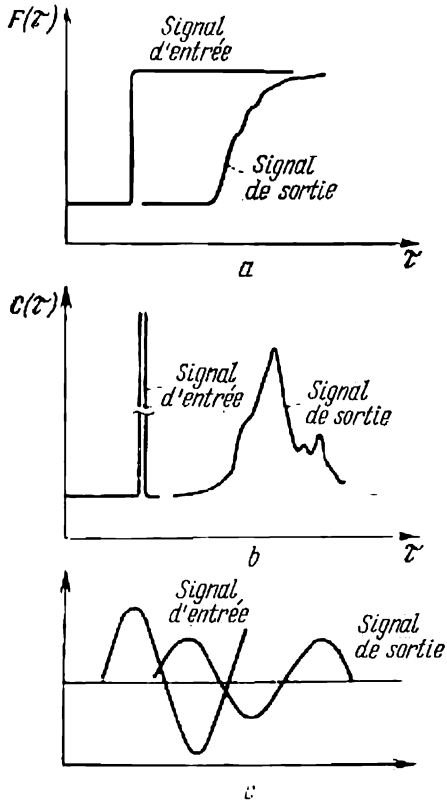


Fig. I-6. Types de signaux d'entrée et de sortie:

a — signal donné en échelon (*F*-courbe); *b* — signal donné en impulsion (*C*-courbe); *c* — signal donné en harmonique (sinusoïde)

Le maillon à inertie est celui qui caractérise le mieux la plupart des processus de la technologie chimique, lesquels répondent avec inertie lorsqu'un signal leur parvient (par exemple, appareils avec mélangeurs, capacités différentes, etc.). C'est à un maillon à inertie que correspond le m o d è l e dit d e m é l a n g e i d é a l (p. 121), largement utilisé dans les calculs de la technologie chimique.

Maillon de dérivation. Pour un maillon de dérivation idéal, sans altérations, le signal de sortie $y(\tau)$ est la dérivée par rapport

au temps du signal d'entrée :

$$y(\tau) = \frac{dx(\tau)}{d\tau}. \qquad (I,6)$$

Lorsque la grandeur d'entrée varie en échelon jusqu'à une valeur $x = x_c = \text{const}$, la dérivée de cette valeur constante étant nulle, nous aurons, d'après l'équation (I,6), $y = 0$. Au moment de la variation en échelon, c'est-à-dire au point $\tau = 0$ et en ce point seulement, la dérivée $dx/d\tau$ est infinie et la courbe de sortie a la forme d'une impulsion instantanée, et la valeur de sortie varie de zéro à l'infini et revient de nouveau à zéro (fig. I-7, *c*).

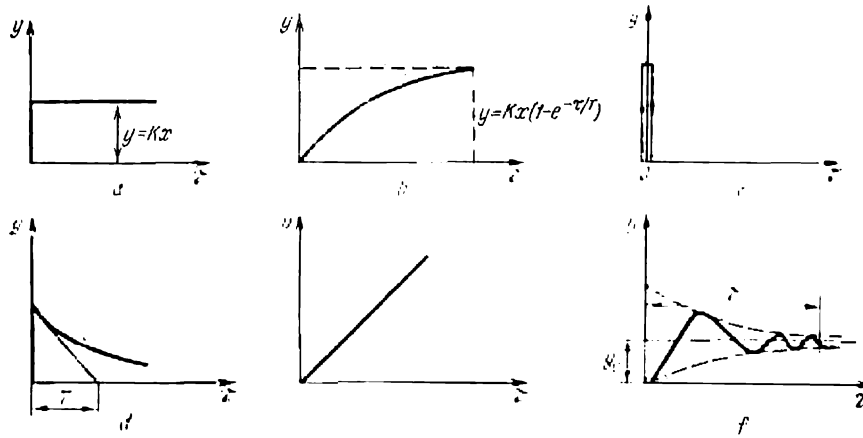


Fig. I-7. Types de signaux de sortie pour des maillons types avec un signal d'entrée en échelon :

a — maillon sans inertie ; *b* — maillon à inertie ; *c* — maillon de dérivation ; *d* — maillon de dérivation avec inertie (maillon de dérivation réel) ; *e* — maillon d'intégration ; *f* — maillon d'oscillation

Il faut noter que dans les maillons réels, une variation instantanée de la grandeur de sortie est impossible : celle-ci, de par son inertie, varie durant un certain intervalle de temps (p. 32). L'équation d'un maillon de dérivation avec prise en compte de l'inertie a pour expression :

$$y = \frac{Kx_c}{T} e^{-\tau/T}. \qquad (I,7)$$

Pour $T = 0$ (maillon de dérivation idéal), la courbe décrite par l'équation (I,7) (fig. I-7, *d*) dégénère en une impulsion (fig. I-7, *c*).

Maillon d'intégration. Ce maillon est aussi appelé astatique ou neutre. Lorsqu'on fait subir une variation en échelon au signal d'entrée, le signal de sortie, pour un tel maillon, est proportionnel à son intégrale :

$$y = \frac{1}{T} \int_0^{\tau} x\, d\tau. \qquad (I,8)$$

Pour $x = x_c = \text{const}$,

$$y = \frac{1}{T} x_c \tau. \tag{I,8a}$$

En coordonnées $y - \tau$, la formule (I,8*a*) représente l'équation d'une droite issue de l'origine des coordonnées (fig. I-7, *e*).

Maillon de retard pur. On appelle aussi ce maillon maillon de retard de parcours, caractérisant ainsi, par cela même, le temps de transport d'une substance tout au long de l'appareil. Lorsqu'on exerce à l'entrée une action en échelon, le signal de sortie, pour un tel maillon, répète quant à la forme le signal d'entrée, mais avec un décalage dans le temps d'une quantité $-\tau_{ret}$:

$$y(\tau) = x(\tau - \tau_{ret}). \tag{I,9}$$

C'est à un maillon de retard pur que correspond le m o d è l e dit d e d é p l a c e m e n t i d é a l (p. 119), largement employé dans les calculs relatifs aux processus de la technologie chimique.

Maillon d'oscillation. Lorsqu'on fait subir une variation en échelon au signal d'entrée, le signal de sortie, pour un tel maillon, tend vers une nouvelle valeur permanente y_c en faisant par rapport à elle des oscillations dont l'amplitude est amortie suivant une loi exponentielle (pointillés de la fig. I-7, *f*):

$$y = y_c \left[1 - e^{-\tau/T} \left(\cos \omega\tau + \frac{1}{T\omega} \sin \omega\tau\right)\right], \tag{I,10}$$

où T est la constante de la durée d'évanouissement des oscillations, et ω la fréquence des oscillations.

Parasites (bruits). Dans les systèmes réels, les signaux qui transmettent l'information se déforment sous l'influence de phénomènes se produisant dans les canaux de liaison. Ces phénomènes ont reçu le nom de p a r a s i t e s ou de b r u i t s.

Lorsqu'on réalise un processus chimique, on observe souvent son « irreproductibilité »: il évolue chaque fois autrement. Ceci s'explique par le haut niveau de « brouillage » des processus chimiques. Distinguer du champ de bruit l'information utile est précisément le problème fondamental de l'analyse des processus complexes de la technologie chimique.

L'efficacité de la transmission de l'information à l'aide de signaux, ou efficacité de la liaison, dépend, dans le système considéré, du principe d'action et des particularités du système lui-même, de l'appareillage et du type des signaux. Sachant que les canaux de liaison sont tous soumis dans la pratique à l'action de divers parasites, on introduit en théorie de l'information la notion de n i v e a u m o y e n r e l a t i f H_s d'u n s i g n a l, égal au rapport de la puissance P_s du signal à la puissance P_b du bruit à la sortie du système, soit

$$H_s = \log_2 \frac{P_s}{P_b}. \tag{I,11}$$

En outre, on caractérise le signal par sa durée T_s et sa bande de fréquences Δf_s. Une caractéristique généralisée du signal est constituée par ce que l'on appelle le volume du signal V_s, défini par la formule

$$V_s = H_s T_s \Delta f_s. \tag{I,12}$$

La capacité de transmission V_c d'un canal de liaison est définie à son tour comme le produit

$$V_c = H_c T_c \Delta f_c, \tag{I,13}$$

où H_c est le logarithme de la gamme de variation de puissance admissible, T_c le temps d'action du canal de liaison, Δf_c la bande passante des fréquences.

Pour qu'un canal puisse laisser passer un signal sans le déformer, il faut que soit remplie la condition $V_c \geqslant V_s$. Plus le rapport V_c/V_s est grand, plus sont élevées la précision de la transmission et l'insensibilité aux bruits, mais plus basse est l'efficacité d'emploi du canal de liaison considéré. L'insensibilité aux bruits croît suivant une loi exponentielle avec ce que l'on nomme la redondance, définie par la formule

$$j = \left(1 - \frac{1}{V_c/V_s}\right). \tag{I,14}$$

En gardant constant le rapport V_c/V_s, on peut « échanger » une diminution de la gamme de fréquence contre une augmentation de la gamme de puissance ou un allongement du temps de transmission, etc.

V. Kotelnikov a énoncé un théorème selon lequel on peut réduire à de l'information discrète l'information qui parvient sous forme de signaux continus et déterminer, par conséquent, le nombre d'unités binaires d'information dans une fonction continue [6]. Le temps de quantification d'un signal continu est lié à la fréquence maximale par la relation

$$\Delta\tau = \frac{1}{2f_{max}}. \tag{I,15}$$

4. Concepts fondamentaux de la théorie de la commande et des asservissements

Action en retour. Le concept le plus important de la cybernétique, considérée comme connaissance fondamentale de l'automatisme dans la nature et dans la technique, est la notion *d'action en retour* ou de *réaction* qui se présente comme une influence exercée sur le processus par la répercussion de sa propre action.

Dans les systèmes fermés, une réaction peut se manifester dans deux directions. Si elle intensifie le processus, on parle d'action en retour positive (réactions en chaîne, par exemple). Si, par contre, elle ralentit le processus, on parle d'action en

retour négative ou de contreréaction (combustion de charbon en espace clos, par exemple).

La technique fait appel à l'action en retour en vue de commander les processus ; pour ce faire, on utilise le signal obtenu à la sortie du système afin d'exercer une action à l'entrée. Un exemple de telle pratique peut être fourni par le système fermé à action en retour négative considéré plus haut (cf. fig. I-2). Le régulateur y « veille » sur le paramètre de sortie du processus à contrôler et le compare à la valeur assignée. Suivant la différence constatée lors de cette comparaison, l'appareil corrige la position de la soupape (mécanisme d'exécution), renvoyant au niveau assigné la valeur de la caractéristique de sortie.

Les systèmes à asservissements peuvent être non retardés ou retardés (systèmes à inertie). Ces derniers systèmes peuvent emmagasiner des propriétés qui se manifestent non pas tout de suite, mais après qu'un certain temps se soit écoulé. Ainsi, la chaleur dégagée lors d'une réaction peut influer à retardement sur la composition du produit fini. Les systèmes chimiques (unités ou maillons) se distinguent par leur grande inertie, c'est-à-dire par le caractère progressif de la variation de la grandeur de sortie pour une variation instantanée de la grandeur d'entrée. Compenser les retards et travailler en faisant les prévisions nécessaires, tel est le problème fondamental de la théorie et de la pratique de la commande automatique des processus chimiques.

Courbes de régime transitoire (courbes d'élan). Afin d'énoncer la loi de commande d'un processus, on en construit un modèle dynamique, modèle dont la structure générale a été décrite plus haut (cf. fig. I-5). Sur la base de ce modèle mathématique, on compose un schéma structurel de commande, puis on fait choix des moyens techniques de commande automatique qui conviennent. Toutefois, en raison de la grande complexité des processus de la technologie chimique, leurs modèles dynamiques sont si volumineux qu'il apparaît souvent difficile de les réaliser. C'est pourquoi l'on utilise à l'heure actuelle, pour élaborer les schémas de contrôle et de commande automatiques, des données expérimentales relevées directement sur le montage considéré.

La maniabilité de tel ou tel système, la possibilité de réguler le processus qui s'y produit sont établies en se fondant sur l'analyse du signal qui passe à travers le système, ou analyse des courbes de sortie des signaux. En théorie de la commande, les courbes de sortie obtenues en exerçant une perturbation en échelon portent encore le nom de *courbes de régime transitoire* ou *courbes d'élan*, par allusion au fait que le processus passe de l'état perturbé à un nouvel état permanent.

Les courbes de régime transitoire fournissent les caractéristiques suivantes de maniabilité du processus : temps de retard, constante de temps et coefficient de transmission (fig. I-8).

Temps de retard. Traçons au point où la vitesse de variation de la grandeur de sortie est maximale (point A, fig. I-8) la tangente BC à la courbe d'élan et prolongeons-la jusqu'à ce qu'elle coupe la ligne correspondant à la valeur permanente initiale de la grandeur de sortie (point B). L'intervalle de temps compris entre le moment où la

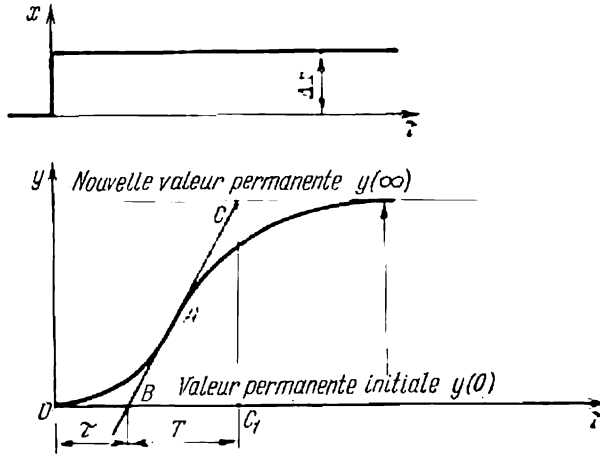


Fig. I-8. Temps de retard, constante de temps et coefficient de transmission d'un système

perturbation est exercée et le point d'intersection de la tangente avec l'axe (segment OB) nous définira alors le *temps de retard* τ *du système*. La quantité globale (totale) τ est la somme du retard pur (retard de parcours) et du retard de capacité (retard de transition). Pour résoudre les problèmes pratiques, on emploie généralement le temps de retard total τ du système.

Constante de temps. L'intervalle de temps compris entre le point où la tangente coupe la ligne correspondant à la valeur permanente initiale et le point où elle coupe la ligne correspondant à la nouvelle valeur permanente (segment BC_1, fig. I-8) est appelé *constante de temps* T *du système*. La constante de temps mesure conventionnellement quelle serait la variation de la grandeur de sortie depuis sa valeur initiale jusqu'à la nouvelle valeur permanente si cette variation avait lieu à vitesse constante et maximale pour le régime transitoire en question.

Dans les systèmes technologiques, la constante de temps T correspond habituellement au rapport du volume de l'appareil (V m^3) au volume de liquide ou de gaz (en m^3) que l'on fait passer à travers l'appareil en 1 seconde (V_s), soit

$$[T] = [V/V_s] = [\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{m}^{-3} \cdot \mathrm{s}] = [\mathrm{s}].$$

Ainsi, la constante de temps d'un système caractérise son aptitude à accumuler ou à diffuser de la matière ou de l'énergie. Plus grande

est la constante de temps du système, plus grande est son inertie, plus lente est sa réaction aux actions de régulation.

On a déjà noté plus haut que les systèmes de la technologie chimique se distinguent par leur grande inertie, leurs constantes de temps se mesurant par plusieurs secondes, plusieurs minutes et même plusieurs heures. Pour caractériser l'inertie, on prend comme paramètre sans dimensions la valeur du rapport τ/T.

Systèmes à une et à plusieurs capacités. Comme en témoigne la notion de constante de temps, l'inertie d'un système est directement liée à sa c a p a c i t é. Plus grande est la capacité du système, plus petite, toutes conditions égales d'ailleurs, est la vitesse de variation des paramètres du processus.

La valeur d'une capacité peut être, pour un même système, constante ou variable. Si un réservoir empli de liquide a sur toute sa hauteur un diamètre identique, la capacité de l'appareil est constante ; dans le cas contraire, cette grandeur sera variable. Dans les systèmes thermiques, la capacité peut aussi avoir une valeur non constante, par suite, par exemple, de la variation de la capacité calorifique du liquide.

Suivant le nombre de capacités, les systèmes technologiques se subdivisent en systèmes à une capacité et systèmes à plusieurs capacités.

Font partie des *systèmes à une capacité* tous les réservoirs et appareils dans lesquels on contrôle le niveau du liquide ; les appareils à température contrôlée par mélange de deux liquides (ou d'une vapeur et d'un liquide) ; les portions de conduits à régulation de débit ou de pression ; les systèmes dans lesquels on contrôle la pression de vapeur ou de gaz.

Les *systèmes à plusieurs capacités* comportent deux, trois capacités et plus ; par leur structure, ils constituent une chaîne d'éléments à une capacité, qui s'assemblent de proche en proche.

Un exemple de système à deux capacités est fourni par un échangeur de chaleur à chemise, composé de la capacité thermique de la chemise et de celle de la substance à réchauffer. On n'a pas dans ce cas, en toute rigueur, un système comportant strictement deux capacités, puisque la paroi comprise entre ces capacités est pour ainsi dire une troisième capacité. Il y a donc aussi accumulation de chaleur dans la paroi, mais compte tenu de sa faible épaisseur et de la bonne conductibilité thermique du métal, on peut négliger cette capacité et la rattacher à l'une quelconque des capacités principales. Si cette paroi avait une masse notable, capable d'emmagasiner une quantité de chaleur relativement grande, le nombre de capacités dans le système augmenterait d'une unité et serait égal à trois.

Le coefficient de transmission (d'amplification) d'un système est la variation, rapportée à une perturbation d'entrée unité, de la grandeur de sortie du système lorsqu'on passe de l'état initial au nouvel état permanent [9].

Dans la pratique de la régulation, on entend par perturbation unité l'unité de mesure du débit du milieu de réglage ou le % de marche de l'organe de réglage.

De la sorte, le coefficient de transmission d'un système est déterminé d'après la courbe d'élan (cf. fig. I-8) par

$$K_{sys} = \frac{y(\infty) - y(0)}{\Delta x} = \frac{\text{unité de mesure de la grandeur de sortie}}{\text{\% de marche de l'organe de réglage}}, \quad (I,16)$$

où $y(0)$ est la valeur de la grandeur de sortie à l'état permanent initial, $y(\infty)$ sa valeur pour le nouvel état permanent, Δx la perturbation à l'entrée en % de marche de l'organe de réglage.

Au lieu du coefficient de transmission d'un système, on utilise aussi la notion de « degré d'auto-ajustement ».

On entend par *degré d'auto-ajustement* l'inverse du coefficient d'amplification du système, c'est-à-dire le rapport de la variation de la variable d'entrée à celle de la variable de sortie. Dans la définition précédente, on considère habituellement les valeurs relatives de ces quantités : la variable d'entrée est prise par rapport à la pleine marche de l'organe de réglage ou au débit du milieu de réglage, et la variable de sortie, par rapport à une valeur donnée de la grandeur de sortie, à savoir, sa plus grande valeur possible pour le régime technologique considéré.

Ainsi, le degré d'auto-ajustement se présente sous la forme

$$\rho = \frac{\Delta x y_3}{[y(\infty) - y(0)]\,100}\,\%, \quad (I,17)$$

où y_3 est la valeur donnée de la grandeur de sortie.

Systèmes statiques et astatiques. Suivant le caractère de la variation du signal de sortie, tous les systèmes se divisent en systèmes statiques et astatiques.

On qualifie de *statiques* les systèmes dans lesquels le signal de sortie, après application d'une perturbation, prend une nouvelle valeur permanente. Les systèmes statiques portent aussi le nom de systèmes à auto-ajustement.

On qualifie d'*astatiques* les systèmes dans lesquels le signal de sortie, après perturbation, ne prend pas de valeur permanente. Les systèmes astatiques portent aussi le nom de systèmes sans auto-ajustement.

Détermination des caractéristiques dynamiques. Pour calculer un dispositif de commande, on fait plusieurs mesures de τ, T et K_{sys} pour une même charge du système et l'on détermine leurs moyennes arithmétiques τ_m, T_m et $(K_{sys})_m$. Afin d'évaluer la précision des résultats obtenus, on calcule l'erreur moyenne quadratique de chaque type de mesure pour chaque groupe d'essais. Ainsi, pour le temps de retard, on a

$$\sigma_\tau = \sqrt{\frac{\sum (\tau - \tau_m)^2}{n}}, \quad (I,18)$$

où n est le nombre des mesures effectuées.

On détermine de façon analogue l'erreur sur les autres constantes (T, K_{sys}).

La relation (I,18) permet de trouver le nombre n de mesures nécessaires pour calculer avec un degré de précision donné les valeurs moyennes de τ, T et K_{sys}. On compare ensuite les résultats des divers groupes d'essais effectués pour différentes charges du système. Ce faisant, on se borne à considérer la valeur moyenne de τ/T sur toute la gamme de charges, et l'on prend pour $(K_{sys})_m$ la valeur la plus grande, afin d'exclure l'éventualité d'un caractère oscillatoire du processus de régulation.

Grandeurs à contrôler et actions de contrôle. Après avoir trouvé les caractéristiques dynamiques, on met en évidence les *grandeurs à contrôler*. Ces paramètres sont choisis parmi les grandeurs de sortie qui caractérisent le plus complètement la marche du processus technologique considéré et l'état du système. Celles-ci doivent avant tout traduire la productivité du système, la qualité du produit fabriqué et les propriétés économiques du processus. Les grandeurs à contrôler peuvent être des grandeurs physico-chimiques directement mesurables, et aussi des indices récapitulatifs que l'on calcule continuellement et automatiquement d'après les résultats de plusieurs mesures.

A titre d'*actions de contrôle* on choisit habituellement les grandeurs d'entrée du système en employant le principe d'asservissement. Par une variation quantitative de ces actions, on compense les perturbations du régime technologique et l'on maintient les valeurs nécessaires pour les grandeurs à contrôler.

Les temps de retard τ, les constantes de temps T et les coefficients de transmission K_{sys} sont déterminés, comme il est indiqué ci-dessus, sur ceux des canaux de liaison entre grandeurs d'entrée et de sortie qui s'avèrent essentiels pour le processus considéré. Pour exercer une action de contrôle sur le système, il faut choisir le canal de liaison entre x et y où l'on observe comparativement les valeurs les plus grandes pour K_{sys} et les plus petites pour τ et T, c'est-à-dire où l'on note l'influence la plus nette de x sur y.

Une fois confrontées les valeurs de τ, T et K_{sys} sur les différents canaux, le système est regardé comme un système à plusieurs dimensions. On peut alors, pour simplifier la discussion, le considérer comme constitué de systèmes à une dimension indépendants, en nombre égal à sa dimension. Ceci, toutefois, n'est justifié que lorsque chacune des actions de contrôle choisies agit sur une seule des grandeurs à contrôler. Dans le cas contraire, il est nécessaire de tenir compte des liaisons croisées.

Loi de contrôle. Les grandeurs à contrôler et les actions de contrôle qui ont été mises en évidence permettent de passer au problème du choix des moyens indispensables à un contrôle automatique, c'est-à-dire du choix de la *loi de contrôle* et, par suite, du type de régulateur et de ses réglages.

La loi de contrôle, à laquelle obéit le fonctionnement du régulateur, se présente sous la forme d'une équation dite de régulation, équation qui exprime la liaison dans le temps entre l'écart y de la grandeur contrôlée à une valeur fixée (grandeur d'entrée pour le régulateur et celle de sortie pour le système) et le déplacement x de l'organe de contrôle (grandeur de sortie pour le régulateur et celle d'entrée pour le système) qui est commandé par le régulateur en question.

La formation de la loi de contrôle dans les régulateurs de différentes constructions s'effectue de diverses manières. Cette loi est élaborée soit directement dans le « canal direct », c'est-à-dire dans la ligne allant de l'entrée à la sortie du régulateur, soit à l'aide de diverses actions en retour.

La loi de contrôle étant donnée, le fonctionnement du régulateur dépend en outre des valeurs prises par des coefficients constants qui figurent dans son équation (réglages du régulateur). Les constructions industrielles de régulateurs supportent des variations de ces coefficients dans un grand intervalle, ce qui permet de régler le régulateur sur une assez large plage de variation des caractéristiques dynamiques d'un système.

5. Les types fondamentaux de régulateurs et leur choix

Les régulateurs automatiques utilisés à l'heure actuelle à des fins industrielles se subdivisent en installations à action continue et à action discrète (impulsive).

Dans les *installations à action continue*, il existe entre les grandeurs de sortie et d'entrée de tous les éléments une relation fonctionnelle continue. Ces installations sont généralement employées à la régulation de processus types considérés séparément.

Dans les *installations à action discrète*, la grandeur obtenue à la sortie d'un élément quelconque se présente comme une série d'impulsions successives dont l'amplitude, la durée et la fréquence de répétition dépendent à certains moments de la valeur du signal à l'entrée.

Les installations à action discrète sont généralement employées pour la commande d'un ensemble de processus types.

Nous allons examiner les lois de contrôle des régulateurs à action continue les plus typiques.

Suivant la loi de contrôle qui a été élaborée, on divise les installations à action continue en quatre types : régulateurs à action proportionnelle (P-régulateurs) ; régulateurs à action intégrale (I-régulateurs) ; régulateurs à action proportionnelle et intégrale (PI-régulateurs ou régulateurs flottants ou isodromes) ; régulateurs à action proportionnelle, intégrale et différentielle (PID-régulateurs).

Les **P-régulateurs** ont la loi de contrôle suivante :

$$x = K_r y, \tag{I,19}$$

où x est la grandeur de sortie du régulateur (position de l'organe de régulation ou du mécanisme d'exécution), y sa grandeur d'entrée (écart de la grandeur contrôlée par rapport à la valeur assignée), K_r son coefficient de transmission.

Le réglage de ce type de régulateur consiste à faire varier la quantité K_r.

Les **I-régulateurs** ont la loi de contrôle suivante:

$$x = K_{r1} \int y \, d\tau, \tag{I,20}$$

où K_{r1} est le coefficient de transmission du régulateur, qui caractérise la vitesse de fonctionnement du mécanisme d'exécution pour un écart donné y.

Le réglage de ce type de régulateur consiste à faire varier la quantité K_{r1}.

Les **PI-régulateurs** ont une loi de contrôle qui cumule les lois des P- et I-régulateurs:

$$x = K_r y + K_{r1} \int y \, d\tau = K_r \left(y + \frac{1}{T_i} \int y \, d\tau \right), \tag{I,21}$$

où T_i est le temps dit de l'isodrome.

Le réglage de ce type de régulateur consiste à faire varier le coefficient de transmission K_r et le temps de l'isodrome T_i.

Les **PID-régulateurs** ont une loi de contrôle qui cumule la loi des PI-régulateurs et une action par la dérivée première (avec anticipation):

$$x = K_r y + K_{r1} \int y \, d\tau + K_{r2} \frac{dy}{d\tau} = K_r \left(y + \frac{1}{T_i} \int y \, d\tau + T_a \frac{dy}{d\tau} \right), \tag{I,22}$$

où K_{r2} est le coefficient de transmission du régulateur avec prise en compte de l'anticipation (avance); $T_a = K_{r2}/K_a$ est le temps d'anticipation.

Le réglage de ce type de régulateur consiste à faire varier le coefficient de transmission K_r, le temps de l'isodrome T_i et le temps d'anticipation T_a.

Pour chacun des régulateurs examinés ci-dessus, la fig. I-9 représente conformément aux équations (I,19-I,22) la courbe d'élan correspondant à une perturbation en échelon, ainsi que la courbe d'élan des régulateurs industriels réels [10].

Lorsqu'on choisit le type de régulateur, il est nécessaire de tenir compte des indices de qualité de la régulation du processus considéré: écart maximal aux valeurs assignées des grandeurs à contrôler, temps de régulation (durée admissible du régime transitoire), écart résiduel de la grandeur contrôlée à la valeur assignée, surrégulation admissible. Le type concret de régulateur et le mode d'énergie auxiliaire (électrique, pneumatique) qui y est employée dépendent de la nomenclature des régulateurs et des conditions d'exploitation.

Une fois le régulateur choisi, on résout ensemble les systèmes d'équations du système et du régulateur en prenant en compte les

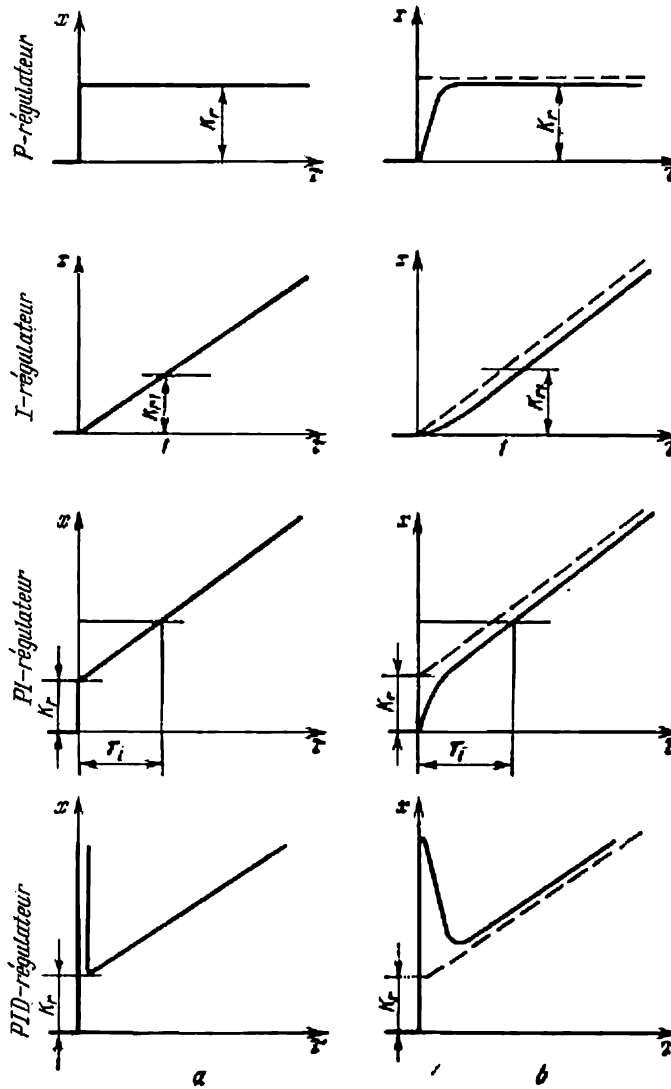


Fig. I-9. Courbes d'élan de réacteurs types:
a — régulateurs idéalisés; *b* — régulateurs réels

perturbations qui agissent sur le système. Cette résolution commune conduit à la création d'un système fermé de régulation ; elle s'effectue par une méthode de simulation mathématique, généralement sur calculateur analogique. Lors de la simulation sur calculateur, il est aisé de faire varier les paramètres des divers éléments du dispositif étudié (propriétés du système, réglages du régulateur) et de reconnaître quelle est l'influence de ces variations sur le fonctionnement global du système.

A partir des indices de qualité du contrôle indiqués plus haut, on peut estimer si le processus de régulation est optimal. On utilise aussi dans ce but des estimations intégrales, c'est-à-dire les valeurs des intégrales par rapport au temps d'une certaine fonction de la grandeur à contrôler (par exemple, l'aire du carré de l'écart $\int y^2 d\tau$ ou une intégrale du type $\int y(\tau)\, d\tau$, etc.). Le processus de régulation du processus technologique donné est considéré comme optimal si les valeurs de ces intégrales sont minimales.

6. Caractéristiques en information des appareils industriels de contrôle et de mesure automatiques

Actuellement est à l'ordre du jour un problème important de la cybernétique technologique : l'application de la théorie de l'information à l'obtention de critères qui caractérisent la qualité des installations industrielles de régulation et la coordination de leurs divers centres d'information, de critères qui puissent servir de base scientifique à la mise au point de projets et de normes pour les appareils de mesure, à leur standartisation et à leur emploi.

On considère ci-dessous une méthode de détermination de critères qui peuvent être utilisés pour obtenir les caractéristiques en information de certains types courants d'appareils de contrôle et de mesure [11].

Notions fondamentales. L'une des caractéristiques informationnelles que l'on peut choisir est la *capacité de transmission de l'appareil*, c'est-à-dire sa plus grande vitesse possible de mesure, de transformation ou d'enregistrement de l'information ; cette vitesse est définie comme la quantité d'information que peut livrer dans l'unité de temps un appareil de construction donnée.

Considérons tout d'abord une chaîne à deux maillons d'information assemblés à la suite l'un de l'autre et dont les capacités de transmission sont C_1 et C_2. Nous désignerons par C_{ch} la capacité de toute la chaîne.

Appelons *coefficient de concordance structurelle* K' (on sous-entend qu'il s'agit de la structure du système d'information) le rapport des valeurs des capacités de transmission des maillons suivant (C_2) et précédent (C_1), soit

$$K' = \frac{C_2}{C_1}. \qquad (I,23)$$

Trois cas sont ici possibles :

a) le cas de la concordance structurelle, qui a lieu si $C_2 = C_1$ ou $K' = 1$; la capacité de transmission de la chaîne est alors définie par l'une quelconque des valeurs $C_{ch} = C_1$ ou $C_{ch} = C_2$;

b) le cas de la redondance structurelle, pour $C_2 > C_1$ ou $K' > 1$; la capacité de transmission de la chaîne est alors limitée par la seule valeur C_1, et $C_{ch} = C_1$;

c) le cas du filtrage, où $C_2 < C_1$ et $K' < 1$; la valeur de C_{ch} est alors limitée par la capacité de transmission du second maillon ($C_{ch} = C_2$).

Suivant l'énoncé du problème, le rôle de ces maillons d'information peut être joué par les éléments de mesure et d'enregistrement de l'appareil, ou bien par le capteur et un second appareil. Une telle façon de procéder est commode lorsqu'on analyse une chaîne d'information, qui peut s'il est nécessaire se composer d'un grand nombre de maillons.

Capacité de transmission d'un dispositif de mesure. Les appareils de fabrication industrielle satisfont à une certaine classe de précision ;

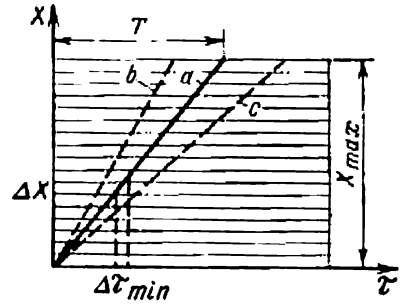


Fig. I-10. Graduation d'un appareil de mesure (Δx est l'intervalle de quantification par niveau)

cette classe, fixée par des normes, détermine l'erreur ξ admissible, exprimée en pourcentages par rapport à la graduation de l'appareil. On peut estimer que l'erreur de mesure est distribuée uniformement sur l'intervalle $\pm\xi$.

Mesurer à l'aide de cet appareil une grandeur physique avec une erreur inférieure à $|\xi|$ n'a pas de sens. Si l'on quantifie toute la plage de mesure (graduation de l'appareil), c'est-à-dire si on la divise en un nombre convenable d'intervalles sans perte supplémentaire d'information (fig. I-10), la grandeur de chaque intervalle est déterminée par la formule

$$\Delta x = \frac{2\xi}{100}(X_{max} - X_{min}), \qquad (I,24)$$

où X_{max} et X_{min} sont respectivement les valeurs maximale et minimale de la grandeur à mesurer.

On peut trouver le nombre d'intervalles par

$$N = \frac{X_{max} - X_{min}}{\Delta X}. \qquad (I,25)$$

En confrontant les équations (I,24) et (I,25), on obtient:

$$N = \frac{50}{\xi}. \qquad (I,25a)$$

Ici, comme par la suite, ξ est une grandeur sans dimensions.

Il est permis d'estimer que pendant le temps T passé à effectuer une mesure (T étant la constante de temps de l'appareil ou, pour les potentiomètres et les ponts électroniques, la durée de parcours de toute la graduation par le chariot), la grandeur à déterminer peut se trouver avec une égale probabilité dans n'importe lequel des intervalles ΔX_i. On exprimera alors l'entropie de la graduation de l'appareil comme étant égale à:

$$H(X) = -\log_2 P = \log_2 N, \qquad (I,26)$$

où $P = 1/N$ est la probabilité de chaque intervalle.

En portant dans l'équation (I,26) la valeur de N tirée de l'équation (I,25a), nous trouverons:

$$H(X) = \log_2 \left(\frac{50}{\xi}\right). \qquad (I,27)$$

Il ressort de la fig. I-10 que la ligne a détermine sans ambiguïté la valeur de T; en effet, la ligne b ne correspond pas à une vitesse physique de fonctionnement de l'appareil et la ligne c se situe au-dessous de ses possibilités dynamiques. On peut alors définir la capacité de transmission de l'appareil de mesure par la formule:

$$C_i = \frac{H(X)}{T} \qquad (I,28)$$

ou, compte tenu de l'équation (I,27):

$$C_i = \frac{\log_2 \left(\frac{50}{\xi}\right)}{T}. \qquad (I,28a)$$

En utilisant l'expression précédente et en se donnant les quantités ξ et T, on a la possibilité de résoudre les problèmes informationnels de conception des appareils correspondant à ces quantités. Le caractère de la relation $C_i = f(\xi, T)$ montre que des mesures précises et lentes sont porteuses d'autant d'information que des mesures moins précises, mais plus rapides.

Les caractéristiques en information présentent la particularité et l'avantage de tenir compte simultanément de la dynamique et de la précision des appareils de contrôle et de mesure. De plus, si l'on dispose de la grandeur C séparément pour chaque maillon, on peut procéder à la construction rationnelle d'un système numérique destiné à recueillir et à traiter l'information en masse.

Les valeurs de C_i sont représentées dans le tableau I-1 pour quelques types d'appareils de série. Il ressort de ce tableau, par exemple, qu'une chaîne comprenant un capteur GIP-5 et un potentiomètre EPD-02 a de la redondance structurelle, puisque $K' = 0{,}443/0{,}058 = 7{,}6$.

Tableau I-1

Capacité de transmission pour quelques types d'appareils de contrôle et de mesure construits en série

Types d'appareils	Classe de précision de l'appareil ξ	Constante de temps de l'appareil T, en s	Capacité de transmission de l'appareil C_i, en bits/s
Potentiomètres et ponts automatiques électroniques à diagramme à disque			
EPD-02 et EMD-102	0,5(0,5) *	15(5) *	0,443(1,329) *
EP-102 et EM-120	0,5	20	0,332
EPP-0,9 et EMP-109	0,5	8	0,830(0,353) **
	0,5	2,5	2,657(1,129) **
	0,5	1	6,644(2,822) **
Appareils autoenregistreurs électroniques équilibrés KV/T et KV/W	0,5	1,5	4,429
Transformateur différentiel électronique EPID	1,0	15	0,376
Appareil à système ferrodynamique de transmission des signaux VF	0,5	20	0,332
Manomètre différentiel à membrane DMK-R	1,0	2	2,822
Appareil enregistreur secondaire 1 RL-29A	1,0	0,5	11,288
Manomètre différentiel pneumatique à compensation DMPK-4	1,0	1	5,644
Manomètre différentiel à flotteur DP-280 pour une chute de pression de 33330,5 N/m²	1,5	4	1,261
Indicateur de poussée TNSK . .	2,5	25	0,173
Capteur d'analyseur de gaz GIP-5	10,0	40	0,058
Analyseur de gaz à thermoconductométrie TKG-5	5,0	180	0,018

* Les valeurs de ξ, T et C_i données entre parenthèses se rapportent à un régime accéléré.

** On donne entre parenthèses les valeurs de C_i pour les EPP-09 à limites étroites, pour lesquels $\xi = 1$.

Enregistrement de l'information. Des diagrammes à disque et à bande, réglés en unités (ou en pourcentage) convenables, servent à porter et à conserver l'information donnée par l'appareil sous une forme suffisamment commode pour pouvoir être utilisée directement; de la façon dont l'information y est enregistrée dépend la plus ou moins grande facilité de sa lecture. Un mauvais enregistrement peut causer une perte d'information irrémédiable par suite de la non-concordance entre ses vitesses de réception C_i et d'enregistrement C_e.

On a déjà noté ci-dessus que les éléments de mesure et d'enregistrement de l'appareil constituent deux maillons d'information successifs. Pour le premier d'entre eux, on a déjà examiné C_i. Définissons maintenant C_e.

Exemple I-3. Le potentiomètre à un point EPP-09 enregistre la grandeur mesurée sur un diagramme à bande. La vitesse de progression de la bande est $v = 60$ mm/h; le temps de parcours de toute la graduation par le chariot est $T = 8$ s; la largeur de la ligne d'enregistrement est $b = 0{,}5$ mm.

Dans ces conditions, la capacité de transmission C_e sera moindre que la valeur de C_i donnée par le tableau I-1 ($C_e < C_i$: cas du filtrage) et une perte d'information est en pareil cas inévitable, ainsi qu'il résulte du théorème n° 21

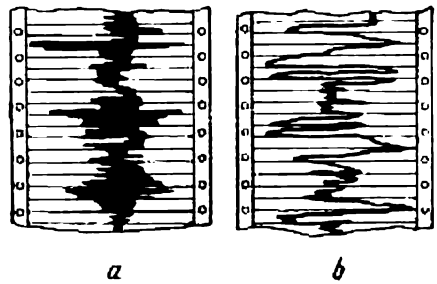


Fig. I-11. Enregistrement d'un signal sur un diagramme à bande:
$a - v = 60$ mm/h, $b - v = 240$ mm/h.

de Shannon [8]. Cette perte, dans notre exemple, se manifestera par la superposition des lignes d'enregistrement l'une sur l'autre: tout l'enregistrement est comme comprimé. Cela est bien visible sur la fig. I-11. Pratiquement, on ne peut distinguer nettement les lignes que pour une fréquence de marquage au plus égale à 1 mm de bande, c'est-à-dire lorsqu'elles sont situées côte à côte, l'une près de l'autre. Un calcul simple montre qu'il y en aura 7,5 sur la bande a.

Pour chaque vitesse de progression du diagramme à bande, la capacité de transmission C_e de l'enregistrement diffère: on la définira par

$$C_e = K' C_i. \tag{I,29}$$

On peut ici proposer comme valeur du coefficient de concordance structurelle l'expression

$$K' = \frac{\alpha T v}{b \cdot 3600}, \tag{I,30}$$

où α est le rapport de la plage de variation de la grandeur à mesurer à la grandeur totale (en pratique, on choisit habituellement $\alpha = 1/3$).

En portant dans les formules (I,28) et (I,29) les valeurs spécifiées on obtiendra :

$$K' = \frac{8 \cdot 60}{3 \cdot 0{,}5 \cdot 3600} = 0{,}089,$$

$$C_e = 0{,}089 \cdot 0{,}83 = 0{,}074 \text{ bit/s}.$$

A partir de la formule (I,30), on peut résoudre le problème inverse : trouver la vitesse optimale v_{opt}, pour laquelle $C_e/C_i = K' = 1$ (pour $K' > 1$, on aura une dépense excessive de bande ; pour $K' < 1$, une perte d'information est possible) :

$$v_{\text{opt}} = \frac{b \cdot 3600}{\alpha T}.$$

Les appareils ayant un diagramme à disque sont caractérisés par une relation plus désavantageuse entre les éléments de mesure et d'enregistrement ; du fait de leur faible vitesse de rotation et d'une échelle de temps qui diffère avec le rayon r, la vitesse d'enregistrement $v = \varphi(r)$, pour ces appareils, est

$$C_e = K_1' K_2' C_i. \tag{I,31}$$

Le coefficient K_1' est calculé par la formule (I,30) en supposant que $v = 2\pi R/24$. Le coefficient K_2' se trouve par la formule :

$$K_2' = \frac{R + r_0}{2R}, \tag{I,32}$$

où r_0 et R sont les rayons en mm du début et de la fin de la graduation du diagramme.

La grandeur K_2' prend en compte la perte d'information due à la non-uniformité de la vitesse d'enregistrement en fonction du rayon. Ainsi, dans les appareils EPD-02 et EMD-102, pour lesquels $R = 133$ mm et $r_0 = 28$ mm, on a $v = 35$ mm/h et $K_2' = 0{,}6$. Il n'est pas sans intérêt de noter que le fonctionnement de ces appareils en régime dit accéléré (temps de parcours de la graduation par l'aiguille $T = 5$ s) n'augmente pas la capacité de transmission de l'appareil ($C_{\text{tr}} = C_e$) et est de plus indépendant du temps T. Il est aisé de le montrer en remplaçant dans la formule (I,31) K_1' et C_i par les valeurs correspondantes tirées des formules (I,28a) et (I,30) pour $\alpha = 1$:

$$C_{\text{tr}} = \frac{K_2' v}{b \cdot 3600} \log_2 \left(\frac{50}{\xi}\right). \tag{I,33}$$

L'erreur d'enregistrement est ici $\xi = 1$.

Pour les types d'appareils à disque cités ci-dessus, $C_e = C_{\text{tr}} = 0{,}067$ bit/s et $C_i = 1{,}329$ bit/s ; par suite, $C_e/C_i = 0{,}05$. En d'autres termes, les possibilités d'information de l'élément d'enregistrement des appareils EPD et EMD ne constituent que 5% des possibilités investies dans leur construction ; et si de tels appareils continuent de fonctionner dans nos usines, c'est uniquement parce que les flux d'information qui y rentrent sont dans l'écrasante majorité des cas bien moindres que leur capacité de transmission.

Il y a lieu de poser ici la question de la non-concordance structurelle entre objet de la mesure et système de mesure. En outre, lorsqu'il est indispensable d'intervenir dans un processus technologique (en tenant compte de l'efficacité des moyens de mesure), la seule information qui apparaît comme nécessaire est celle qui a trait à l'écart de la grandeur à mesurer par rapport à un certain niveau donné. Le reste de l'information, qui occupe en général la plus grande partie du papier diagramme, est en définitive un fardeau inutile.

C'est pourquoi, à notre avis, les progrès dans la résolution des problèmes d'automatisation complexe sont à attendre, par exemple, des idées de la technique des centres [12], qui allie heureusement la mesure d'un grand nombre de paramètres à une sélectivité, une compacité et une efficacité élevées des moyens d'information.

7. Types et systèmes de contrôle automatique (SCA)

Ainsi qu'il ressort de ce qui précède, on entend par régulation ou contrôle les diverses actions exercées sur les grandeurs d'entrée afin de satisfaire aux exigences imposées à la sortie du système. Les actions de commande peuvent se subdiviser en différents types, d'après lesquels on réalise tel ou tel mode de commande et d'asservissement.

Suivant la fonction à laquelle est destiné le système de contrôle automatique (SCA), on peut avoir les types suivants de SCA.

Système de stabilisation. La grandeur de sortie est dans ce cas maintenue à l'intérieur de valeurs données d'avance :

$$\hat{y} - y \to 0, \tag{I,34}$$

où $\hat{y}$ est la valeur donnée du paramètre de sortie et y sa valeur courante.

Alors,

$$\hat{y} - y = e_y, \tag{I,35}$$

où e_y est la grandeur de l'erreur, ou signal d'asservissement.

Sous l'action de ce signal, le régulateur met en mouvement le mécanisme d'exécution. L'organe de régulation, une soupape par exemple, modifie directement le paramètre technologique correspondant, lequel provoque à son tour une variation de la grandeur à contrôler.

Système asservi. Dans ce cas, la valeur donnée du paramètre de sortie varie dans le temps $[\hat{y}(\tau)]$ de façon aléatoire, suivant les exigences successives de l'opérateur par exemple.

Système de contrôle programmé. La variation de $\hat{y}(\tau)$ doit alors se poursuivre selon un programme déterminé.

Système de contrôle optimal. Dans ce cas, on impose au système

de commande de rechercher le passage optimal du processus d'un état permanent à un autre.

Système extrémal. Il n'est quelquefois pas possible de déterminer à priori les conditions optimales d'évolution des processus; dans ce cas, on charge le système de commande des problèmes de recherche de ces conditions (conformément à un critère d'optimisation choisi) et de leur maintenance.

Système de contrôle à autoréglage. On charge alors le système d'assumer la fonction de recherche et de réalisation des conditions optimales d'évolution du processus lorsque ses caractéristiques varient.

A tous les types de systèmes de commande et d'asservissement peuvent être imposées des contraintes en liaison avec les erreurs à corriger: a) les erreurs d'asservissement doivent être bornées; b) il faut réduire les erreurs aussi vite que possible; c) les erreurs doivent toujours être de même signe, ce qui veut dire qu'on exlut la possibilité d'oscillations du processus. On parvient généralement à créer un bon système de contrôle par une solution de compromis entre les deux premières contraintes: faiblesse des écarts et célérité de la réaction.

On peut réaliser les programmes de régulation en se fondant sur deux procédés de contrôle: le procédé *en chaîne ouverte* et le procédé *en chaîne fermée.*

Pour simplifier l'examen de ces procédés, nous les analyserons sur des systèmes linéaires, dont les problèmes de régulation forment une classe de problèmes très importante et vaste. Les éléments de ces systèmes ont des entrées et des sorties liées entre elles par des expressions en forme d'équations différentielles linéaires. La discussion de telles équations est relativement simple, et ses résultats sont applicables à de nombreux problèmes d'une grande importance pratique.

La fonction G qui caractérise l'état d'un système linéaire peut être représentée sous la forme d'un opérateur (p. 116). Dans ce cas, on peut exprimer par des relations très simples la liaison entre les éléments du système à contrôler.

La grandeur de sortie y est liée à la grandeur d'entrée x par l'équation $y = G_n(x)$, où G est la caractéristique de l'état du système en présence de n états. Alors, le nombre des éléments $G_1, G_2, G_3, \ldots \ldots, G_m$ qui sont assemblés en ligne ou en parallèle peut être représenté sous forme opérationnelle à l'aide d'un seul élément:

$$G = \bar{y}/\bar{x}, \tag{I,36}$$

où $\bar{y}$ et $\bar{x}$ sont les transformées des variables correspondantes.

Pour des éléments assemblés en série, le coefficient de transmission total (l'opérateur) G est égal au produit des différents coefficients de transmission:

$$\bar{y}/\bar{x} = G = G_1 G_2 G_3 \ldots G_m, \tag{I,37}$$

tandis que pour des éléments assemblés en parallèle, il est égal à leur somme :

$$\bar{y}/\bar{x} = G = G_1 + G_2 + G_3 + \ldots + G_m. \qquad (I,37a)$$

Si l'on admet que la grandeur de sortie exigée $\hat{y}$ est atteinte dans le système pour au moins une des variations de la variable de sortie $\hat{x}$, alors ce système peut être corrigé et prend la forme :

$$\hat{y} = G\hat{x}. \qquad (I,38)$$

Dans ces conditions, le bloc-schéma a la forme représentée fig. I-12 (en haut).

Système de contrôle en chaîne ouverte. On peut construire ce système à l'aide de deux procédés. En utilisant le principe de correction du système à contrôler, on construit un système de régulation en chaîne ouverte (fig. I-12) ; la grandeur d'entrée est alors corrigée suivant le désaccord $e_x = \hat{x} - x$. Le régulateur maintient la valeur x de la grandeur d'entrée au niveau $\hat{x}$ avant l'entrée dans le système.

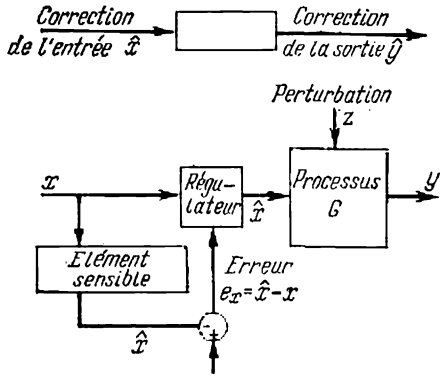


Fig. I-12. Schéma de principe d'un système de régulation en chaîne ouverte (en haut : bloc-schéma d'un système corrigé)

Lorsqu'une perturbation z agit sur le système, la grandeur de sortie y s'écartera de la valeur $\hat{y}$ et un désaccord prendra naissance. Mais $\hat{x}$ est maintenu constant quelle que soit la perturbation introduite, de sorte que la grandeur de l'erreur est liée à la grandeur z de la perturbation par les relations qui vont suivre. On obtient, en vertu des équations (I,34) à (I,36) :

$$e_y = (\hat{y} - y) = G(\hat{x}) - y. \qquad (I,39)$$

De la fig. I-12 il résulte que

$$y = G(\hat{x}) + G'(z)\,; \qquad (I,40)$$

par suite,

$$e_y = G'(z), \qquad (I,41)$$

où $G'(z)$ caractérise l'influence d'une perturbation inconnue et incontrôlée sur le paramètre de sortie du processus.

Des exemples de systèmes en chaîne ouverte sont fournis par les processus que l'on contrôle par une variation convenable des paramètres (exemple : l'humidité) relatifs aux matières premières à trai-

ter; dans de telles conditions, on obtient à la sortie les valeurs imposées pour les paramètres.

Contrôle avec compensation de la perturbation. Si l'on sait d'avance que les matières premières ont des propriétés variables, deux cas sont alors possibles:

a) afin de maintenir constante la composition de l'alimentation, on utilise une réserve de matières premières préparée à cet effet ainsi que divers mélangeurs;

b) on considère comme inévitables les variations des propriétés des matières premières et l'on maintient constants les paramètres de sortie en faisant varier les données (spécifications) du processus.

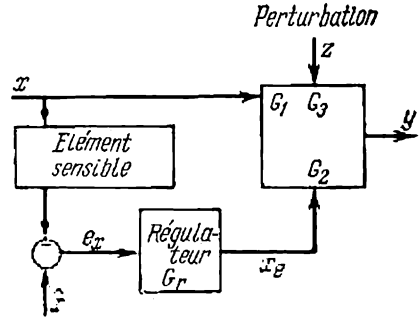


Fig. I-13. Schéma de principe d'un système de régulation avec compensation de la perturbation

Pour déterminer de combien il est nécessaire de faire varier les données du processus afin de s'adapter aux variations des matières premières, on se fie généralement à l'expérience passée: c'est le contrôle selon la perturbation, qui est impossible si l'on ne dispose pas de renseignements préalables sur le processus.

La fig. I-13 représente le schéma de principe d'un système de contrôle avec compensation de la perturbation.

Donnons l'expression des écarts à l'entrée et à la sortie,

$$e_x = (\hat{x} - x) \text{ et } e_y = (\hat{y} - y).$$

En l'absence d'écart, c'est-à-dire pour $x = \hat{x}$, on a $\hat{y} = G_1\hat{x}$.

D'après la fig. I-13, on peut considérer la grandeur de sortie comme le résultat de trois actions: G_1 agit suivant x, G_2 suivant x_e et G_3 suivant z. Par suite, d'après l'équation (I,37a),

$$y = G_1x + G_2x_e + G_3z, \qquad (I,42)$$

où x_e est la grandeur de sortie du régulateur G_r, déterminée par

$$x_e = G_re_x. \qquad (I,43)$$

On tire des équations (I,38), (I,42) et (I,43):

$$y = G_1x + G_2G_re_x + G_3z,$$

d'où résulte également:

$$e_y = (G_1 - G_2G_r)\, e_x - G_3z. \qquad (I,44)$$

Par conséquent, les conditions nécessaires pour une compensation totale de la perturbation seront:
pour $z = 0$,

$$(G_1 - G_2G_r) = 0, \qquad (I,45)$$

$$e_y = -G_3z = 0. \qquad (I,46)$$

On peut de l'équation (I,45) tirer la conclusion que pour choisir le régulateur G_r approprié, il faut connaître les actions G_1 et G_2 du processus ainsi que ses entrées, et donc prévoir son comportement.

Ainsi, la précision d'une régulation avec liaison directe dépend de l'exactitude sur la prévision des paramètres du processus. Il faut aussi noter que ce système ne comporte pas de réaction à la perturbation z [cf. l'équation (I,46)].

On emploie le système de contrôle avec compensation dans les processus où les principales perturbations sont connues et peuvent être mesurées.

Système de contrôle en chaîne fermée. Dans ce cas, on fait appel à la valeur de la variable de sortie pour agir sur l'entrée du système par l'introduction d'une action en retour.

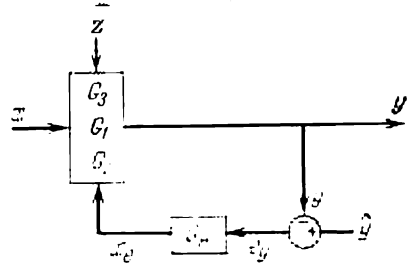


Fig. I-14. Schéma de principe d'un système de régulation à asservissement

La fig. I-14 représente le schéma de principe d'un système de contrôle avec action en retour. D'après ce qui précède, nous obtiendrons pour le système à contrôler, selon l'équation (I,42):

$$y = G_1x + G_2x_e + G_3z.$$

En présence d'une action en retour, la sortie du régulateur sera déterminée par

$$x_e = G_re_y. \qquad (I,47)$$

On peut donc écrire:

$$e_y = \frac{G_1e_x - G_3z}{1 + G_2G_r}. \qquad (I,48)$$

Un système de contrôle avec action en retour a pour critère

$$e_y \to 0 \text{ lorsque } G_2G_r \to \infty. \qquad (I,49)$$

De là découlent deux importants avantages du système à action en retour :

1) conformément à l'équation (I,48), ce système entraîne une réduction de l'influence des perturbations et une diminution du désaccord ; 2) suivant l'équation (I,49), le critère d'obtention de faibles écarts est que la valeur du produit G_2G_r soit grande et positive. Aussi n'est-il pas nécessaire de connaître avec précision le processus lui-même pour entreprendre de le contrôler.

Le défaut du système de régulation à action en retour consiste en ce que la correction de l'erreur d'entrée s'effectue seulement après que le signal d'erreur soit passé à travers le système à contrôler.

De l'équation (I,48) résulte également que lorsque $1 + G_2G_r \to 0$, c'est-à-dire lorsqu'un signe négatif apparaît où que ce soit dans le système, une action en retour positive y prend alors naissance, et $e_y \to \infty$.

Dans certains cas, il est indispensable de connaître le temps de retard du système. Sinon, employer sans discernement un système à asservissement négatif peut avoir pour effet d'introduire dans ce système des fluctuations importantes, et non de le contrôler.

En élaborant des systèmes à asservissement, on utilise les lois de régulation suivantes (cf. aussi page 35).

Régulation proportionnelle. Dans ce cas, le signal du régulateur est proportionnel à l'erreur (à l'écart de la grandeur à contrôler).

L'équation (I,47) prend donc la forme

$$x_e = K_r e_y, \qquad (I,47a)$$

où K_r est le coefficient d'amplification du régulateur.

Si l'on exprime la caractéristique dynamique du processus avec les constantes K_1 et K_2, l'équation (I,48) prend la forme

$$e_y = \frac{K_1 e_x}{1 + K_2 K_r}. \qquad (I,48a)$$

En pratique, K_2K_r ne peut être pris aussi grand que l'on veut. C'est pourquoi il existe une erreur résiduelle e_y, qui porte le nom de non-uniformité résiduelle du contrôle.

Régulation par intégration. Dans ce cas, le régulateur fonctionne selon la loi

$$x_e = \frac{1}{T} \int e \, d\tau. \qquad (I,50)$$

Le signal du régulateur augmente pendant une durée indéfinie tant que persiste l'erreur. L'emploi commun des régulations par intégration et proportionnelle permet d'éviter la non-uniformité rési-

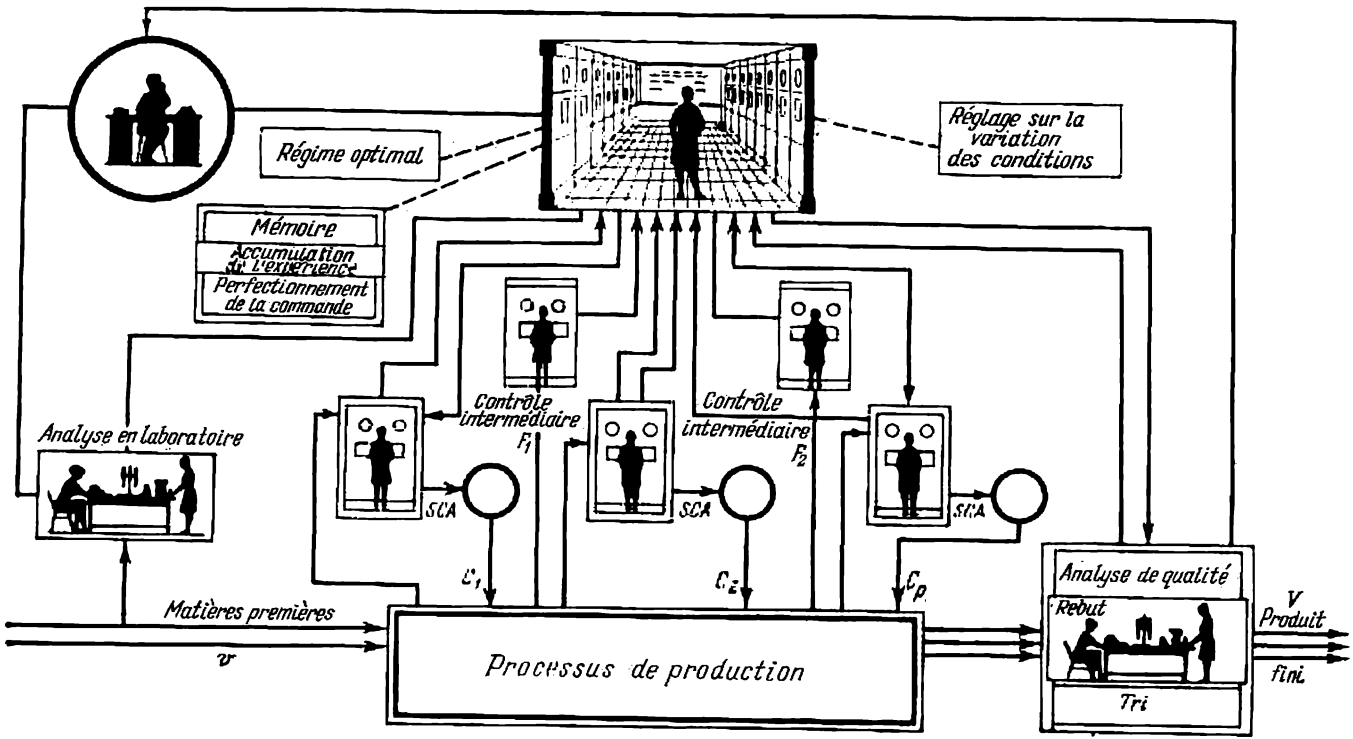


Fig. I-15. Système de contrôle automatique (SCA) stabilisant les paramètres d'un processus de production

duelle du contrôle. La constante de temps T sert de mesure à l'action exercée par une régulation par intégration.

Plus T est petit, plus intensément le régulateur s'efforce d'éliminer l'erreur du processus.

Régulation par dérivation. Dans ce cas, le régulateur fonctionne selon la loi

$$x_e = T \frac{de}{d\tau}. \qquad (I,51)$$

La valeur la plus grande du signal du régulateur est obtenue pour la plus grande vitesse de variation de l'erreur (de l'écart); le signal ne réagit pas à une erreur constante. La régulation par dérivation conduit à une stabilisation du processus, en raison de la rapidité des actions de contrôle.

Les diverses lois de régulation sont employées dans leur ensemble pour la création de SCA. La fig. I-15 représente un SCA qui réalise la stabilisation des paramètres d'un processus à l'aide d'une régulation automatique permettant de maintenir ce processus dans un régime bien défini quelles que soient les perturbations, celles-ci étant compensées par l'action propre du SCA.

8. Commande automatique des systèmes de la technologie chimique

Il convient de distinguer le contrôle automatique ou la régulation d'un processus de la commande automatique de ce processus. Comme il a été dit plus haut, le *problème du contrôle automatique* consiste habituellement à maintenir certaines grandeurs technologiques à un niveau donné au moyen d'installations spéciales: les régulateurs.

Le contrôle est généralement réalisé à l'échelon inférieur de la hiérarchie de la production chimique, au niveau des processus types de la technologie chimique (cf. fig. I-3).

Le problème de la *commande automatique* consiste à intervenir activement et de façon directe sur la marche du processus technologique et à mettre au point les spécifications des régulateurs en vue d'optimiser le processus dans les conditions continuellement changeantes de la production. La technique des calculs rentre donc dans le cadre de la commande automatique.

La commande automatique est réalisée aux deuxième et troisième échelons de la hiérarchie de la production chimique: au niveau de l'atelier, de l'usine, etc.

Principes fondamentaux de la logique dans la commande des processus de la technologie chimique

Au cours de la résolution des problèmes de commande et d'optimisation d'une production chimique, on a dans bien des cas à combiner la recherche des variantes optimales d'emploi de l'équipement avec toute une série d'opérations de commutation.

Ces opérations s'effectuent conformément à une certaine stratégie optimale des commutations, que l'on énonce sous la forme d'un algorithme de commande [13-16].

L'*algorithme de commande* doit envisager la vérification d'une série de conditions ayant trait à l'emploi de l'équipement dans différents régimes techniques (régimes de marche et d'arrêt des appareils, régimes d'exploitation normale, régimes de panne).

Le choix de la stratégie optimale des commutations, fondé sur l'analyse des situations qui peuvent surgir en cours d'utilisation de l'équipement à différents régimes, s'énonce en premier lieu sous forme de prescription verbale ou de règlement technologique.

Le règlement technologique est la prescription de départ sur laquelle on se fonde pour construire un automate réalisant la stratégie de commutation imposée. Mais l'existence d'un tel règlement sous forme de prescription verbale n'est encore pas suffisante pour permettre de faire directement d'après lui la synthèse de l'automate. Il est nécessaire de formaliser jusqu'à un certain point l'écriture de la prescription technologique, en termes qui soient propres à être utilisés dans la technique de la commande.

Algèbre de la logique. Ces termes, pour l'algorithmisation des problèmes de commutation, sont empruntés à l'algèbre de la logique. L'utilisation à de telles fins de l'appareil de l'algèbre de la logique est aujourd'hui aussi indispensable que peut l'être, par exemple, l'emploi de l'appareil des équations aux dérivées partielles pour décrire mathématiquement les processus en évolution dans des systèmes à paramètres distribués. L'algèbre de la logique est un appareil mathématique qui permet de conduire sur les jugements logiques des opérations semblables à celles qui, en mathématiques élémentaires, manient les symboles algébriques.

C'est en examinant les schémas électriques de relais à contact que l'on a prêté pour la première fois attention à la possibilité d'employer les termes de l'algèbre de la logique pour décrire les actions des installations technologiques. A l'heure actuelle, c'est devenu une évidence qu'il faut faire appel à l'appareil de l'algèbre de la logique dans tous les cas où la description des décisions et des stratégies s'effectue sous la forme de deux alternatives qui s'excluent mutuellement (par exemple, ou bien l'appareil de contact est utilisé en régime de marche, ou bien il est arrêté pour régénérer le catalyseur).

La complexité et les dimensions des problèmes de commande qui se posent en pratique, le grand nombre d'information dont il faut disposer lorsqu'on use de systèmes de commande mettent l'ingénieur dans la nécessité d'employer l'appareil mathématique de l'algèbre de la logique comme procédé de résolution des problèmes d'algorithmisation des processus de commutation. De là est apparue une nécessité pressante : faire connaître au lecteur les aspects pratiques de l'emploi de l'algèbre de la logique, c'est-à-dire les problèmes d'algorithmisation des processus de commande dans la production chimique.

Dans la présente partie, les problèmes d'algorithmisation de la commutation par application des méthodes de l'algèbre de la logique sont examinés sur un exemple, celui de la résolution des problèmes types de commande des appareils à contact, largement répandus dans l'industrie chimique. On donne dans ce même chapitre les renseignements essentiels sur les éléments de logique mathématique nécessaires pour comprendre le fond du problème analysé. On trouvera dans une série d'ouvrages spécialisés [13-17] des sources de renseignements plus détaillés sur l'objet de la logique mathématique considérée sous son aspect appliqué.

Problèmes de commutation de l'équipement. Parmi les problèmes qui apparaissent lors de la résolution des questions d'optimisation et d'automatisation de la production chimique, les problèmes de commutation de l'équipement occupent une place considérable. Le fait que ces problèmes soient largement répandus en chimie est dû aux particularités propres à la production chimique, où un rôle important est affecté aux appareils à action périodique.

On peut dégager, lorsque la commande est exercée par de tels appareils, les trois problèmes les plus caractéristiques parmi ceux dont la résolution exige d'accomplir une suite déterminée d'opérations de commutation :

1. Optimisation des mises en marche et en arrêt de l'outillage sous le rapport du gain de temps et des dépenses d'exploitation.
2. Protection des groupes de machines en cas d'apparition de pannes en cours d'exploitation.
3. Coordination des cycles de fonctionnement des divers appareils travaillant parallèlement sur un même collecteur (problème de la relève de l'équipement lorsque des appareils sont retirés pour être mis en régénération ou en réserve).

Commande logique. Les tâches de commutation de l'équipement sont généralement réalisées à l'aide d'automates qui font partie des systèmes réunis dans les catégories de « systèmes de commande logique ».

On entend par *commande logique* un ensemble de procédés permettant d'assurer à l'aide d'un automate une dépendance logique donnée entre les signaux provenant des capteurs, lesquels fournissent l'information sur l'état du système à commander, et les actions de commande sur les mécanismes d'exécution.

Tout automate, de même que tout système physique, est caractérisé par deux facteurs : a) le schéma de commande, qui peut être représenté sous forme analytique par un système d'équations d'algèbre de la logique, et b) le procédé de réalisation de ce schéma, qui dépend à son tour du type et de la construction des éléments utilisés dans l'automate (éléments électroniques, électromécaniques, pneumatiques, et autres installations de type relais).

Conformément aux deux caractéristiques d'un automate indiquées ci-dessus, le problème de la commande logique se résout en deux étapes :

1. Analyse du fonctionnement du système à commander et élaboration de l'algorithme de commande.

2. Synthèse de l'automate réalisant l'algorithme obtenu.

En qualité d'information sur le processus, on emploie des signaux à deux niveaux, désignés conventionnellement par les symboles « 0» et «1» (cf. page 22). Les deux niveaux du signal correspondent aux deux états possibles du paramètre.

Une telle forme de présentation de l'information relative au processus répond bien aux traits spécifiques des problèmes de mise en marche et de protection automatiques de l'équipement ; en effet, dans les systèmes de commutation, le travail des actions de commande ne s'effectue que lorsqu'il y a passage à un nouvel état de l'unité à commander. Ce passage se produit lorsque les paramètres qui caractérisent l'état de cette unité atteignent une certaine valeur critique permanente.

Quand, par exemple, on met en marche un appareil à froid afin de lui faire effectuer l'opération qui suit dans l'ordre de marche, il est indispensable d'arriver à un état de chauffage déterminé. Ce faisant, lorsque la température ainsi contrôlée atteint le niveau du régime que l'on a fixé comme étant le régime convenable, ce dernier événement peut être regardé comme le passage d'un certain état, désigné par le symbole « 0», à un état caractérisé par le symbole « 1». Au premier état correspondait pour la température la valeur courante $t_{\text{cour}} < t_{\text{don}}$; le deuxième état vérifie la condition $t_{\text{cour}} \geqslant t_{\text{don}}$.

Tableau des états. Dans l'exemple précédent on n'a considéré que deux états possibles de l'appareil, puisqu'un seul paramètre était utilisé pour caractériser le système. Dans le cas général, l'état du système est caractérisé à chaque instant par l'ensemble des valeurs discrètes (« 0» ou « 1») d'un assez grand nombre de paramètres et peut être représenté par un tableau des états (tableau I-2).

Chaque ligne de ce tableau correspond à l'un des états possibles du système, dont les propriétés sont estimées à l'aide de N paramètres. Dans chaque ligne est inscrit l'un des arrangements possibles de valeurs des paramètres d'entrée $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_N$. Le nombre total des états du système qui sont théoriquement possibles (du point de vue des opérations de commutation) est égal à 2^N.

Tableaux des branchements. Dans la commande d'un processus, on fait correspondre à chaque arrangement de valeurs des signaux d'entrée des valeurs discrètes déterminées des signaux de sortie ou de commande $y_1, y_2, \ldots, y_N$. La corrélation entre signaux d'entrée et de commande peut s'exprimer à l'aide de tableaux des branchements ; l'un de ceux-ci est représenté sous la forme du tableau I-3 pour le cas de trois paramètres d'entrée et un paramètre de sortie.

La relation entre les valeurs des signaux d'entrée et de sortie exprimée par le tableau I-3 caractérise une certaine stratégie de commutations et peut donc être considérée comme un algorithme de commande.

Tableau I-2

x_1	x_2	x_3	...	x_j	...	x_N
0	0	1	...	0	...	1
1	0	0	...	0	...	0
0	1	0	...	1	...	0
1	0	0	...	0	...	1

Tableau I-3

x_1	x_2	x_3	y
0	0	0	0
0	1	0	0
0	0	1	1
0	1	1	0
1	0	0	0
1	1	0	1
1	0	1	1
1	1	1	1

Ce tableau des branchements correspond à la réalisation d'une certaine dépendance logique de type général $y = f(x_1, x_2, x_3)$, dépendance que l'on peut déchiffrer à l'aide des fonctions élémentaires de l'algèbre de la logique. Par là, il faut comprendre que toute fonction de l'algèbre de la logique, aussi compliquée soit-elle, peut être exprimée par une formule à l'aide de trois opérations élémentaires: addition logique, multiplication logique et négation. A ces trois fonctions élémentaires correspondent les tableaux des branchements et les notations en symboles d'algèbre de la logique qui vont suivre:

1. Fonction d'addition logique (« ou »), $y = x_1 \vee x_2$ (tableau I-4).
2. Fonction de multiplication logique (« et »), $y = x_1 \cdot x_2$ (tableau I-5).
3. Fonction de négation («non»), $y = \bar{x}$ (tableau I-6).

N'importe quelle dépendance logique non simple peut être représentée comme une combinaison des fonctions élémentaires de l'algèbre de la logique. On peut de même montrer que le tableau

Tableau I-4

x_1	x_2	y
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	1

Tableau I-5

x_1	x_2	y
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

Tableau I-6

x	y
0	1
1	0

des branchements donné plus haut (tableau I-3) est associé à une fonction logique du type:

$$y = f(x_1, x_2, x_3) = (x_1 \cdot x_2) \vee (\bar{x}_2 \cdot x_3).$$

Nous en fournirons la démonstration par construction directe du tableau des branchements (tableau I-7) d'après l'équation

$$y = (x_1 \cdot x_2) \vee (\bar{x}_2 \cdot x_3),$$

en nous servant pour cela des tableaux des branchements correspondant aux trois opérations élémentaires. Le résultat obtenu est identique aux données représentées dans le tableau I-3.

Tableau I-7

x_1	x_2	x_3	$\bar{x}_2$	$x_1 \cdot x_2$	$\bar{x}_2 \cdot x_3$	$y = (x_1 \cdot x_2) \vee (\bar{x}_2 \cdot x_3)$
0	0	0	1	0	0	0
0	1	0	0	0	0	0
0	0	1	1	0	1	1
1	0	0	1	0	0	0
0	1	1	1	0	1	0
1	1	0	0	1	0	1
1	0	1	1	0	1	1
1	1	1	0	1	0	1

Dans le cas général, le problème d'algorithmisation du processus des commutations se ramène à la recherche de fonctionnelles du type

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_j, \ldots, x_N) \\ y_2 &= f_2(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_j, \ldots, x_N) \\ y_3 &= f_3(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_j, \ldots, x_N) \\ &\cdot \quad \cdot \\ &\cdot \quad \cdot \\ &\cdot \quad \cdot \\ y_M &= f_M(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_j, \ldots, x_N) \end{aligned}\right\} \quad (I,52)$$

qui assurent la vérification des relations logiques données entre l'ensemble des valeurs des paramètres d'entrée $x_1, x_2, \ldots, x_N$ et celui des valeurs des paramètres de commande (de sortie) $y_1, y_2, y_3, \ldots, y_M$.

Il n'est pas toujours possible d'utiliser les tableaux des branchements comme matériel de départ en vue de l'élaboration d'un algorithme de commande qui soit exprimable en termes d'algèbre de la logique. L'emploi de ces tableaux est justifié dans le cas où la dépendance entre signaux est relativement simple. En présence d'un grand nombre de variables indépendantes, la méthode ci-dessus devient

peu commode, puisque la composition des tableaux comporte un passage en revue de toutes les combinaisons possibles de valeurs des arguments. Ainsi, pour $N = 10$, le nombre de lignes du tableau des branchements est $2^{10} = 1024$! En outre, les tableaux des branchements ne permettent de représenter l'algorithme de commande que

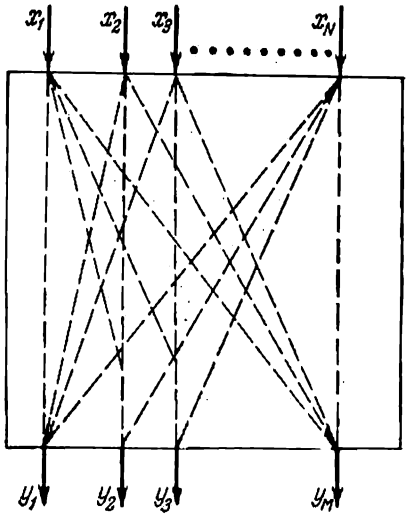


Fig. I-16. Arguments d'entrée et fonctions de sortie dans les automates logiques

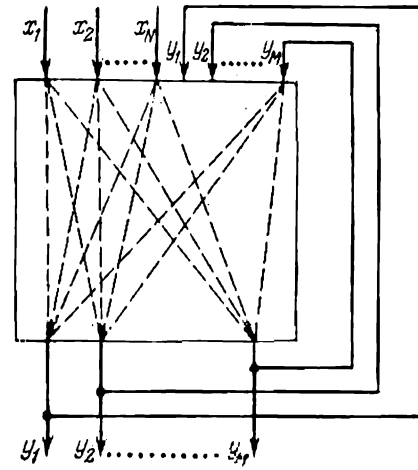


Fig. I-17. Actions en retour dans la structure d'un automate logique

pour une classe restreinte d'automates logiques, qui sont caractérisés par l'invariabilité de leur état interne. Dans de tels automates, un choix donné de valeurs pour les arguments d'entrée x est associé à des valeurs strictement déterminées des fonctions de sortie y (fig. I-16).

Systèmes de commande avec mémoire. A la différence des systèmes précédents, la majeure partie des automates logiques que l'on rencontre dans la pratique se rapportent à la catégorie des systèmes de commande avec mémoire, dans lesquels l'ensemble des signaux de sortie élaborés dans un certain intervalle de temps dépend non seulement des signaux d'entrée donnés à l'instant même, mais aussi des signaux qui sont parvenus précédemment. Ces actions antérieures s'inscrivent dans l'automate par un changement de son état interne. La réaction de l'automate est déterminée et par l'ensemble des signaux d'entrée qui y entrent et par son état interne au moment considéré.

Une particularité caractéristique des systèmes de commande logique avec mémoire est constituée par la présence d'actions en retour dans la structure de l'automate (fig. I-17). L'existence de ces asservissements est prise aussi en compte dans le système d'équa-

tions (I,53), qui correspond à l'algorithme de commande d'un système avec mémoire :

$$\left.\begin{array}{l} y_1 = f_1(x_1, x_2, \ldots, x_N; y_1, y_2, \ldots, y_M) \\ y_2 = f_2(x_1, x_2, \ldots, x_N; y_1, y_2, \ldots, y_M) \\ y_3 = f_3(x_1, x_2, \ldots, x_N; y_1, y_2, \ldots, y_M) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ y_M = f_M(x_1, x_2, \ldots, x_N; y_1, y_2, \ldots, y_M) \end{array}\right\} \quad (I,53)$$

Le signe distinctif du système d'équations (I,53) consiste en la présence dans le second membre des symboles des signaux y. Les valeurs des signaux $y_1, y_2, \ldots, y_M$ définissent l'état « interne » de l'automate au moment de la variation de l'un quelconque des signaux d'entrée x_j.

Cellule de mémoire. L'automate le plus simple qui réalise un algorithme à action en retour est un bloc comprenant une cellule de mémoire élémentaire. Celle-ci a pour mission de mémoriser à la sortie le signal 1 qui lui était parvenu auparavant, et ceci après que le signal 0 ait été rétabli à l'entrée de la cellule.

A une cellule de mémoire correspond une équation du type $y = x_1 \vee (x_2 \cdot y)$. Nous allons examiner les valeurs possibles du paramètre de sortie y de la cellule en fonction des différents états des signaux d'entrée x_1 et x_2.

1. Supposons que l'état initial de la cellule soit caractérisé par la relation $x_1 = 0$, $x_2 = 0$ entre les signaux. Dans ce cas, y doit prendre la valeur 0, ce qui résulte de l'équation $y = 0 \vee (0 \cdot y)$, qui se transforme en une identité de la forme $0 = 0 \vee (0 \cdot 0)$.

2. Supposons maintenant que pour $x_1 = 0$ le signal x_2 soit égal à 1 ; alors, pour la cellule, l'équation s'écrira sous la forme $y = 0 \vee (1 \cdot y)$. Dans une telle équation, y peut prendre indifféremment les valeurs 0 et 1. Toutefois, au moment où parvient le signal $x_2 = 1$, le paramètre y est nul. Par conséquent, l'identité prendra la forme $0 = 0 \vee (1 \cdot 0)$ et la valeur $y = 0$ sera conservée.

3. Dans l'hypothèse où $x_2 = 1$ et $y = 0$, prenons maintenant la valeur $x_1 = 1$. Alors, $y = 1 \vee (1 \cdot y) = 1$. Le second membre de l'équation doit être égal à 1 quelle que soit la valeur de y. Par suite, $y = 1$ et cette équation, dans le cas présent, se transformera en une identité de la forme $1 = 1 \vee (1 \cdot 1)$.

4. Dans l'hypothèse où $y = 1$ et $x_2 = 1$, rétablissons $x_1 = 0$. L'équation s'écrira alors sous la forme $y = 0 \vee (1 \cdot y)$. Dans la mesure où l'on avait $y = 1$, l'identité doit prendre la forme $1 = 0 \vee (1 \cdot 1)$, pour laquelle on a toujours $y = 1$. De cette façon a lieu une « mémorisation » de $y = 1$ après que $x_1 = 0$ ait été rétabli.

5. Afin maintenant d'établir $y = 0$, il faut assurer l'égalité $x_2 = 0$ dans l'hypothèse où $x_1 = 0$. Alors, pour la cellule, l'équation prendra la forme $y = 0 \vee (0 \cdot y) = 0$, pour laquelle sera restaurée l'identité $0 = 0 \vee (0 \cdot 0)$.

L'examen de l'équation de la cellule de mémoire montre qu'on

n'a pas entre les paramètres d'entrée x_1 et x_2 et la fonction y cette liaison rigide et univoque qui caractérise les systèmes dépourvus de mémoire.

La non-unicité des liaisons (cf. alinéas 2 et 4) entre les paramètres implique la nécessité de composer plusieurs tableaux des branchements pour décrire une seule fonction à action en retour, du type $y = f(x_1, x_2, y)$. Employer une série de tels tableaux, lors de la construction des alogorithmes de commande des systèmes avec mémoire, n'est possible que dans quelques cas très simples; en règle générale, il est nécessaire de poser d'emblée en termes d'algèbre de la logique les algorithmes des processus de commutation, sur la base d'une analyse des corrélations logiques des paramètres et de la stratégie de commande choisie. L'application de la méthode d'analyse logique pour élaborer un algorithme de commande comporte en règle générale des raisonnements assez complexes. Cette méthode exige de la part de celui qui compose l'algorithme une certaine habitude. Mais cette habitude s'acquiert à mesure que l'on résout des problèmes pratiques, et de plus, la méthode d'analyse logique elle-même est dans de nombreux cas la seule qui permette de formuler avec succès l'algorithme de commande et de l'écrire sous forme analytique.

Transformations logiques. L'étape de l'algorithmisation du processus de commutation s'achève par l'obtention d'une description analytique sous forme d'équations logiques analogues aux équations du type (I,53). Cependant, pour effectuer suivant l'algorithme donné la synthèse de l'automate, il faut faire toute une série de transformations logiques en vue de ramener le système d'équations à la forme pour laquelle est dépensé le nombre minimal d'éléments physiques dans le schéma de commande qui réalise la stratégie de commutation donnée.

Les transformations logiques s'opèrent suivant les règles découlant des relations fondamentales de l'algèbre de la logique. Examinons-en de plus près quelques-unes.

1. Les fonctions d'addition et de multiplication logique vérifient les lois de commutativité et d'associativité:

$$\left.\begin{aligned} &x_1 \cdot x_2 = x_2 \cdot x_1 \\ &x_1 \vee x_2 = x_2 \vee x_1 \\ &x_1 \cdot (x_2 \cdot x_3) = (x_1 \cdot x_2) \cdot x_3 \\ &x_1 \vee (x_2 \vee x_3) = (x_1 \vee x_2) \vee x_3 \end{aligned}\right\} \qquad (I,54)$$

Les deux fonctions satisfont en outre aux deux lois de distributivité:

$$x_1 \cdot (x_2 \vee x_3) = (x_1 \cdot x_2) \vee (x_1 \cdot x_3), \qquad (I,55)$$

$$x_1 \vee (x_2 \cdot x_3) = (x_1 \vee x_2) \cdot (x_1 \vee x_3). \qquad (I,56)$$

Les formules (I,54) et (I,55) présentent une ressemblance avec les formules analogues de l'algèbre ordinaire. La formule (I,56) n'a pas d'équivalent en algèbre ordinaire.

2. Les fonctions de l'algèbre de la logique vérifient aussi les relations suivantes, simples mais très importantes:

$$\left.\begin{array}{ll} \overline{(\bar{x})} = x & x \cdot \bar{x} = 0 \\ x \vee x = x & x \vee 1 = 1 \\ x \cdot x = x & x \vee 0 = x \\ x \vee \bar{x} = 1 & x \cdot 0 = 0 \end{array}\right\} \qquad (I,57)$$

3. En outre, on a en algèbre de la logique les formules fondamentales suivantes, qui sont le plus souvent utilisées dans les transformations logiques:

$$\left.\begin{array}{l} x_1 \cdot x_2 = \overline{\bar{x}_1 \vee \bar{x}_2} \\ x_1 \vee x_2 = \overline{\bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2} \end{array}\right\} \qquad (I,58)$$

On peut démontrer les formules (I,58) au moyen d'une série de tableaux. A la formule $x_1 \cdot x_2 = \overline{\bar{x}_1 \vee \bar{x}_2}$ correspondent les tableaux I-8 et I-9, et à la formule $x_1 \vee x_2 = \overline{\bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2}$ I-10, I-11.

Tableau I-8

x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

Tableau I-9

x_1	x_2	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_1 \vee \bar{x}_2$	$\overline{\bar{x}_1 \vee \bar{x}_2}$
0	0	1	1	1	0
0	1	1	0	1	0
1	0	0	1	1	0
1	1	0	0	0	1

Tableau I-10

x_1	x_2	$x_1 \vee x_2$
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	1

Tableau I-11

x_1	x_2	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2$	$\overline{\bar{x}_1 \vee \bar{x}_2}$
0	0	1	1	1	0
0	1	1	0	0	1
1	0	0	1	0	1
1	1	0	0	0	1

Les formules (I,58) ont pour conséquences les égalités:

$$\left.\begin{array}{l} \bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2 = \overline{x_1 \vee x_2} \\ \bar{x}_1 \vee \bar{x}_2 = \overline{x_1 \cdot x_2} \end{array}\right\} \qquad (I,59)$$

Maintenant que le minimum de connaissances nécessaires a été exposé sur les relations fondamentales de l'algèbre de la logique, nous allons passer à l'étude d'un problème concret.

Obtention d'un algorithme de commande. On a déjà dit plus haut qu'il était utile d'illustrer la méthode proposée de résolution des problèmes d'algorithmisation des processus de commutation sur un exemple de problème de commande, et ceci pour un système qui soit suffisamment largement répandu dans la production chimique. C'est à cette catégorie de systèmes que l'on peut justement rattacher les appareils de contact dans les processus catalytiques.

Exemple I-4. Trouver la stratégie optimale de commutation des appareils de contact dans le cas où le poste de catalyse par contact, du point de vue du problème de commutation, se présente comme un système de K fils parallèles incorporant chacun m batteries de machines; le nombre total de batteries est $K \cdot m$. Les batteries fonctionnent toutes en régime périodique (contact — régénération — contact); par suite, seul un nombre parfaitement déterminé de batteries se trouve, à un instant donné quelconque, en régime de contact. Les indices quantitatifs fondamentaux de fonctionnement des appareils sont: le temps de contact, le temps de régénération, la productivité de la batterie, le degré de transformation, les dépenses à la régénération et le gain à l'unité de production.

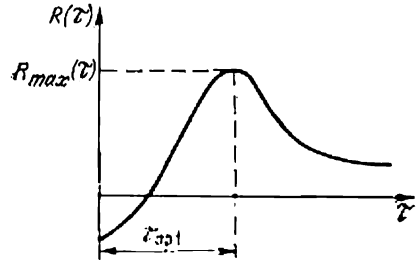


Fig. I-18. Gain moyen en fonction du temps

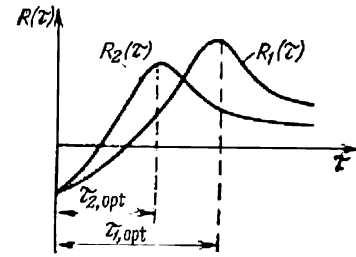


Fig. I-19. Dérive de l'extremum de la fonction de gain moyen

Le problème de la commutation optimale des appareils de contact consiste à trouver la stratégie de commutations pour laquelle est atteint l'extremum d'un certain critère de commande, défini à l'aide des indices quantitatifs de fonctionnement des appareils en question.

Il est rationnel d'utiliser comme critère le gain moyen R à l'unité de production, que l'on calcule sur un certain intervalle de temps τ par

$$R(\tau) = -\frac{\int_0^{\tau} [Fxc_1 - Qc_2 - Fc_3 - c_4]\, d\tau - P}{\tau + \Delta\tau_{\text{rég}}}, \qquad (I,60)$$

où F est la quantité de matières premières consommée; x, le degré de transformation; c_1, c_2, les coûts des produits correspondants; c_3, les dépenses spécifiques liées au transport des matières premières; c_4, les frais fixes; P, les dépenses à la régénération; Q, la consommation de chaleur pour maintenir la réaction; $\Delta\tau_{\text{rég}}$, le temps d'arrêt pour régénérer le catalyseur.

La relation intégrale qui vient d'être formulée répond à une fonction du type fonction à extremum, dans laquelle le gain moyen R atteint une valeur extrémale à un certain moment τ_{opt}. L'intervalle de temps τ_{opt} compté depuis

le moment d'une nouvelle mise en fonctionnement de l'appareil en régime de contact jusqu'au moment où le paramètre arrive à l'extremum, peut être considéré comme le durée optimale de contact dans les conditions données d'emploi de l'appareil (fig. I-18). Le vieillissement progressif du catalyseur, le caractère aléatoire de la variation des propriétés des matières premières à traiter et de la fluctuation des charges thermiques aboutissent à une dérive continuelle du point de l'extremum de la fonction de gain moyen par rapport à l'axe des temps (fig. I-19). Corrélativement, le temps optimal de contact varie pour chaque appareil et chaque cycle de contact.

Par suite, la stratégie optimale des commutations doit être construite en supposant que la $i^{ème}$ batterie de machines a, quel que soit i, sa propre durée optimale (au sens de maximum du gain moyen pour une opération) relativement au processus de contact.

Dans l'hypothèse où les appareils sont utilisés de la façon optimale, on peut formuler la stratégie de commutation comme suit:

1. Il faut effectuer la commutation de manière à être assuré qu'un nombre constant d'appareils fonctionne à n'importe quel moment en régime de contact.

2. Lorsque c'est le tour d'une batterie d'appareils de sortir du régime de régénération, on branche sur ce régime celui des appareils qui a le premier atteint son temps de contact optimal $\tau_{opt,\ i}$.

La dernière condition peut servir de test de commutation.

Pour exposer le problème d'une façon plus accessible, nous introduisons certaines simplifications. Nous supposerons que le système de commande doit assurer la stratégie de commutation optimale pour des appareils disposés sur un fil seulement. Pour un fil, on met en régime de régénération un seul appareil. Les $m - 1$ appareils restants fonctionnent alors en régime de contact.

En plus de l'hypothèse précédente, on suppose monté un système autonome de commande optimale pour chaque fil. Il est clair que le nombre de ces systèmes, qui sont de structure identique, correspond au nombre de fils.

Le retrait pour régénération des appareils de contact s'effectue sous l'action d'un signal qui provient d'une installation calculant la fonction de gain moyen en vingt-quatre heures $R(\tau)$ suivant l'équation (I,60). Lorsque la fonction $R(\tau)$ atteint sa valeur extrémale, cette installation délivre le signal de disponibilité à la régénération. Si, au moment de l'arrivée de ce signal, l'appareil précédent n'a pas encore eu le temps de sortir du régime de régénération, l'appareil d'où le signal est parvenu se met dans la file d'attente et continue quelque temps à porter une charge.

Le caractère non cyclique du processus de commutation, dû à la différence entre les temps de commutation optimaux τ_{opt} des divers appareils, peut créer une situation où plusieurs appareils donnent l'un après l'autre des signaux de disponibilité alors que l'un des appareils n'a pas encore terminé son cycle de régénération. Dans ce cas, les appareils doivent prendre leur tour d'attente à la régénération, dans l'ordre d'arrivée de leurs signaux de disponibilité. Ainsi, le système de commande des appareils est chargé du problème de mémorisation du rang d'arrivée des signaux de disponibilité des appareils à la régénération.

Dès que le traitement de l'appareil qui se trouve en régénération est terminé, celui-ci est branché sur la charge, et l'on met à sa place l'appareil qui était à la tête de la file d'attente. Par rapport aux autres, c'est cet appareil qui s'est écarté le plus de son optimum au moment d'être retiré pour la régénération; c'est donc lui qu'il serait le moins avantageux de maintenir en régime de contact.

Ayant fixé un test et une stratégie pour les commutations sous la forme d'une prescription verbale, nous passons maintenant à la composition d'un algorithme de commande qui puisse être exprimé en termes d'algèbre de la logique. Nous commençons par examiner le cas le plus simple où on a sur un fil en tout deux appareils, dont l'un est en régime de contact et l'autre en régime de régénération.

Soient x_1 le signal en provenance du dispositif du calcul de la fonction $R(\tau)$ pour le premier appareil et x_2 le signal en provenance du dispositif analogue relatif au deuxième appareil. Les signaux x_1 et x_2 prennent la valeur « 0 » si les fonctions $R_1(\tau)$ et $R_2(\tau)$ n'ont pas atteint leur extremum. De façon corres-

pondante, x_1 et x_2 prennent la valeur « 1 » quand les fonctions $R_1(\tau)$ et $R_2(\tau)$ passent par leurs valeurs extrémales. Les valeurs $x_1 = 1$ et $x_2 = 1$ des signaux sont mémorisées tant que l'appareil correspondant n'a pas passé le stade de régénération.

Soient de même y_1 et y_2 les signaux par lesquels on donne la permission de faire fonctionner les appareils en régime de régénération. Le signal y_1 prend la valeur « 1 » quand on autorise le retrait du premier appareil pour régénération. Le deuxième appareil commence lui aussi à fonctionner en régime de régénération lorsque la condition $y_2 = 1$ est remplie. D'après les hypothèses du problème, le paramètre y_1 ne peut prendre la valeur « 1 » que pour $x_1 = 1$ (c'est-à-dire en présence du signal de disponibilité à la régénération du premier appareil). De façon analogue, on ne peut avoir $y_2 = 1$ que sous la condition $x_2 = 1$.

Il faut en outre satisfaire à la contrainte suivante. Si le premier appareil est retiré pour régénération plus tôt que l'autre, ce à quoi correspond $y_1 = 1$, le deuxième appareil est alors bloqué, ce qui veut dire que la condition $y_2 = 0$ doit être respectée tant que le premier appareil n'a pas cessé sa régénération. On peut exprimer cette relation logique par l'équation :

$$y_2 = x_2 \cdot \bar{y}_1. \tag{I,61}$$

Dans le cas où c'est le second appareil qui est branché plus tôt que l'autre sur la régénération, des raisonnements analogues conduisent à l'expression :

$$y_1 = x_1 \cdot \bar{y}_2. \tag{I,62}$$

Le système de deux équations ainsi obtenu définit l'algorithme de commande pour deux appareils. Cet algorithme réalise un problème logique avec mémoire qui concorde avec le principe « qui a priorité ? ». Nous allons vérifier cet algorithme en considérant les différentes combinaisons de valeurs des arguments :

1. Supposons que le premier signal arrivé soit $x_1 = 1$. Dans la mesure où était respectée, à l'instant précédent, la condition $x_2 = 0$, on a nécessairement $y_2 = 0 \cdot y_1 = 0$. Donc, $\bar{y}_2 = 1$. Par suite, dans l'équation (I,62), on obtiendra $y_1 = 1 \cdot 1 = 1$. Dans une telle combinaison de signaux, le premier appareil est branché sur la régénération.

2. Supposons maintenant qu'à la suite du signal $x_1 = 1$ soit parvenu le signal $x_2 = 1$. Cette situation correspond au cas où le deuxième appareil est prêt à être régénéré alors que le premier n'a pas encore passé le stade de la régénération. Alors, $y_1 = 1$ et $\bar{y}_1 = 0$. Donc, $y_2 = 1 \cdot 0 = 0$. Le deuxième appareil ne peut pas être branché sur la régénération tant que le premier n'a pas cessé de se régénérer.

3. Quand le premier appareil aura fini de fonctionner en régime de régénération, le signal x_1 redeviendra égal à « 0 ». Il s'ensuivra $y_1 = 0 \cdot \bar{y}_2 = 0$, d'où $y_1 = 1$. Du fait que le signal $x_2 = 1$ est conservé, $y_2 = 1 \cdot 1 = 1$ et le deuxième appareil se branche sur la régénération.

4. Si maintenant le signal $x_1 = 1$ parvient pendant que le deuxième appareil n'a pas fini sa régénération, le premier appareil se mettra en attente. En effet, $x_1 = 1$ et $\bar{y}_2 = 0$, d'où $y_1 = 1 \cdot 0 = 0$ pour $x_1 = 1$; par suite, le premier appareil s'est bien mis en attente.

Passons maintenant à l'examen du cas général, où l'on compte sur un fil m appareils dont l'un est à chaque instant en régénération. Parmi les m appareils qui sont en fonctionnement l'un quelconque, par exemple le $j^{\text{ème}}$, peut donner le signal de disponibilité. D'après les hypothèses du problème, le signal y_j doit bloquer tous les $m - 1$ autres appareils, c'est-à-dire leur interdire de se brancher sur la régénération. Pour réaliser cette condition, le signal y_j doit être lié par la relation logique « qui a priorité ? » aux signaux de branchement y de tous les $m - 1$ autres appareils. Par conséquent, les liaisons des signaux relatifs au $j^{\text{ème}}$ appareil avec les signaux des autres appareils s'expriment par ses équations suivantes :

liaison du $j^{\text{ème}}$ appareil avec le premier appareil,

$$\left.\begin{aligned} y_j^1 &= x_j \cdot \bar{y}_1^j \\ y_1^j &= x_1 \cdot \bar{y}_j^1 \end{aligned}\right\}; \qquad (I.63)$$

liaison du $j^{\text{ème}}$ appareil avec le deuxième appareil,

$$\left.\begin{aligned} y_j^2 &= x_j \cdot \bar{y}_2^j \\ y_2^j &= x_2 \cdot \bar{y}_j^2 \end{aligned}\right\}; \qquad (I.64)$$

liaison du $j^{\text{ème}}$ appareil avec le $m^{\text{ème}}$ appareil,

$$\left.\begin{aligned} y_j^m &= x_j \cdot \bar{y}_m^j \\ y_m^j &= x_m \cdot \bar{y}_j^m \end{aligned}\right\}.$$

Dans ces équations, on a introduit pour le paramètre y un indice supérieur supplémentaire, qui indique le numéro de l'appareil avec lequel est réalisée la liaison « qui a priorité? ». L'indice inférieur, de même que dans le cas le plus simple où l'on a deux appareils, indique le numéro de l'appareil à l'intention duquel est donné le signal de commande considéré.

De la considération des équations de liaison pour le $j^{\text{ème}}$ appareil, on peut tirer deux conséquences:

1. Le paramètre y_j^1 peut prendre la valeur « 1 » si le $j^{\text{ème}}$ appareil donne le signal de disponibilité à la régénération plus tôt que le premier appareil. Cela signifie qu'au moment de l'arrivée du signal $x_j = 1$, nous aurons le signal $x_1 = 0$. Alors,

$$y_1^j = x_1 \cdot \bar{y}_j^1 = 0 \cdot \bar{y}_j^1 = 0.$$

Donc,

$$\bar{y}_j^1 = x_j \cdot \bar{y}_1^j = 1 \cdot 1 = 1.$$

2. Le paramètre y_j^2 peut prendre la valeur « 1 » si le $j^{\text{ème}}$ appareil donne le signal de disponibilité à la régénération plus tôt que le deuxième appareil. Par analogie avec ce qui précède, on peut affirmer que $y_j^2 = 1$, $y_2^j = 0$, etc.

Le paramètre y_j^m peut prendre la valeur « 1 » si le $j^{\text{ème}}$ appareil donne le signal de disponibilité à la régénération plus tôt que le $m^{\text{ème}}$ appareil. Dans ce cas, $y_j^m = 1$ et $y_m^j = 0$.

D'après les hypothèses du problème, pour que le $j^{\text{ème}}$ appareil soit branché sur la régénération, il faut que le signal de disponibilité de cet appareil arrive plus tôt que tous les autres signaux; autrement dit, les valeurs des y_j^i, où $i = 1, 2, 3, \ldots, j-1, j+1, \ldots, m$, doivent toutes être égales à 1. Si l'un des signaux au moins, par exemple celui qui provient du $l^{\text{ème}}$ appareil, arrive plus tôt que le signal du $j^{\text{ème}}$ appareil, ce dernier ne doit pas être branché, mais doit prendre la file d'attente après le $l^{\text{ème}}$ appareil. Une telle situation est associée au cas où $y_j^l = 0$, tandis que $y_l^j = 1$.

Désignons par z_j le paramètre de commande à la sortie pour le $j^{\text{ème}}$ appareil. D'après ce qu'on a dit de la stratégie des commutations, la liaison de z_j avec les paramètres y_j^i, où $i = 1, 2, 3, \ldots, j-1, j+1, \ldots, m$, peut être représentée par la relation logique suivante:

$$z_j = y_j^1 \cdot y_j^2 \cdot y_j^3 \cdot \ldots \cdot y_j^{j-1} \cdot y_j^{j+1} \cdot \ldots \cdot y_j^m.$$

En effet, z_j n'est égal à 1 que dans le cas où toutes les valeurs des y_j^i, où $i = 1, 2, 3, \ldots, j-1, j+1, \ldots, m$, sont égales à « 1 ». Si l'une au moins de ces valeurs est nulle, z_j s'annule également.

Comme l'indice j peut prendre toutes les valeurs ($j = 1, 2, 3, \ldots, m-1, m$), il est parfaitement clair qu'on obtiendra pour les signaux de commande z_j de tous les appareils un système d'équations de la forme:

$$\left.\begin{aligned}
z_1 &= y_1^2 \cdot y_1^3 \ldots y_1^j \ldots y_1^m \\
z_2 &= y_1^1 \cdot y_2^3 \ldots y_2^j \ldots y_1^m \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
z_j &= y_j^1 \cdot y_j^2 \ldots y_j^{j-1} \cdot y_j^{j+1} \ldots y_j^m \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
z_{m-1} &= y_{m-1}^1 \cdot y_{m-1}^2 \ldots y_{m-1}^j \ldots y_{m-1}^{m-2} \cdot y_{m-1}^m \\
z_m &= y_m^1 \cdot y_m^2 \ldots y_m^j \ldots y_m^{m-1}
\end{aligned}\right\} \qquad (I,65)$$

Dans ce système, tous les paramètres y sont liés entre eux par les relations:

$$\left.\begin{aligned}
y_j^i &= x_j \cdot \bar{y}_i^j \\
y_i^j &= x_i \cdot \bar{y}_j^i
\end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} j &= 1, 2, 3, \ldots, m, \\ i &= 1, 2, 3, \ldots, m \end{aligned}$$

nous nommerons ces relations équations de liaison.

Déterminons maintenant le nombre total d'équations de liaison dans le cas de m appareils. A chaque couple d'appareils choisi parmi les m correspondent deux équations de liaison. Si le nombre de couples possibles extraits de m éléments est égal au nombre des combinaisons 2 à 2 de ces éléments, soit $A_m^2 = [m(m-1)]/2$, alors le nombre total des équations de liaison sera:

$$2A_m^2 = m(m-1). \qquad (I,66)$$

L'algorithme de commande ainsi obtenu sous forme analytique peut être représenté par un schéma fonctionnel; ce schéma est indiqué sur la fig. I-20 pour le cas $m = 3$.

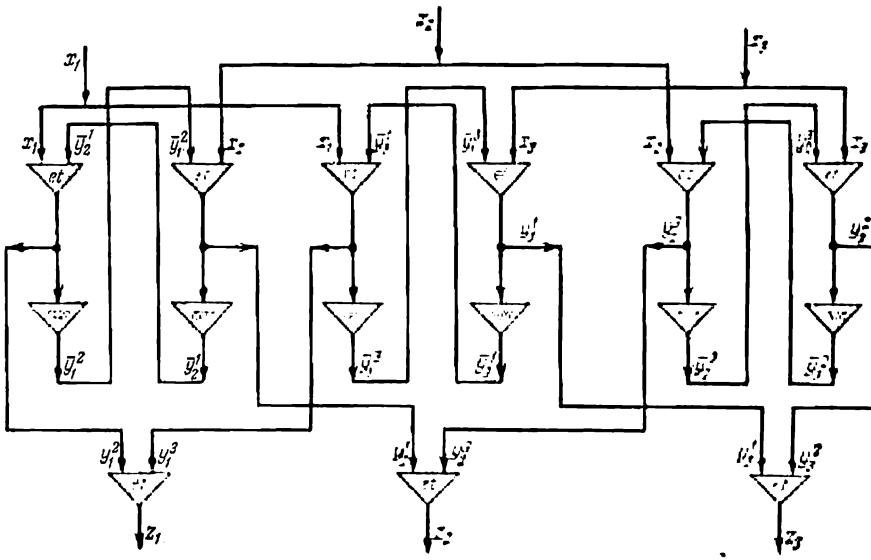


Fig. I-20. Schéma fonctionnel de l'algorithme de commande de trois appareils

Synthèse d'un automate logique. La synthèse du système de commande qui réalise l'algorithme obtenu dans l'exemple I-4 peut être faite directement d'après le schéma fonctionnel indiqué (cf. fig. I-20). Pour cela, il faut effectuer la commutation des éléments physiques qui réalisent les opérations logiques élémentaires « non» et « et» conformément à ce schéma fonctionnel.

La méthode de construction d'un système logique de commande d'après un schéma fonctionnel est analogue à la méthode de formation d'un modèle sur calculateur analogique, méthode qui est employée en technique de simulation des processus continus.

En faisant la synthèse d'un automate logique de commande, on doit spécifier à l'avance les éléments physiques qui sont à la base de la construction des schémas de travail. Afin qu'un algorithme de quelque degré de complexité que ce soit puisse être réalisé complètement, il faut que les éléments choisis soient pleinement fonctionnels.

Un algorithme logique de complexité arbitraire peut être représenté au moyen des opérations logiques élémentaires « non», « ou», « et». On voit de là que les éléments choisis sont pleinement fonctionnels si et seulement s'ils sont aptes à réaliser au minimum précisément ces trois fonctions élémentaires.

Dans beaucoup de cas, cependant, les éléments physiques employés dans la pratique pour la synthèse des automates logiques ont des possibilités logiques plus larges. Il en est même qui peuvent réaliser les combinaisons les plus simples de fonctions élémentaires. L'étendue des possibilités logiques de ces éléments permet de diminuer fortement le nombre total d'éléments dépensé à la réalisation d'un algorithme donné et d'élever par là même la fiabilité des automates.

Au nombre des éléments universels, permettant d'obtenir toute une série de relations logiques en fonction de leur schéma de branchement, figure le *relais pneumatique*. Ce relais se caractérise par une haute fiabilité, par sa stabilité en cours d'emploi, par sa simplicité de maniement et, bien entendu, par l'absence de danger d'explosion ou d'incendie. Il répond à toutes les exigences émises à l'égard des systèmes de commande auxquels fait appel la production chimique. C'est pourquoi, dans ce qui suit, nous examinerons le problème de la synthèse d'un automate d'après un algorithme donné en considérant que c'est le relais pneumatique qui est utilisé comme élément fondamental du système logique de commande.

Le relais pneumatique à deux buses, dont le schéma est représenté fig. I-21, comporte trois membranes liées entre elles de façon rigide par une tige-glissière. Ces membranes forment quatre chambres: « a», « b», « c» et « d». Les chambres « b» et « c» sont les chambres d'entrée, où s'engagent les signaux x_3 et x_4. Les chambres « a» et « d» sont reliées entre elles de l'extérieur lors de l'inclusion du relais dans le schéma; c'est de ces chambres qu'est extrait le signal de sortie y.

Les surfaces effectives des membranes supérieure *1* et inférieure *3* sont deux fois moindres que la surface effective de la membrane moyenne *2*. Lorsqu'on applique à l'une des chambres d'entrée, par exemple la chambre « b », un signal de surpression de 1 atmosphère technique, il se crée sur les membranes *1* et *2* des efforts dirigés en sens opposés. L'effort F_1, dirigé vers le haut, est égal à $F_1 = 1$ at $\cdot S_1$, où S_1 est la surface effective de la membrane supérieure. L'effort dirigé vers le bas est égal à $F_2 = 1$ at $\cdot S_2$, où S_2 est la surface effective de la membrane moyenne. Puisque $S_2 = 2S_1$, l'effort résultant est dirigé vers le bas et est égal à $R_b = F_2 - F_1 = 1$ at $\cdot (S_2 - S_1) = 1$ at $\cdot S_1$.

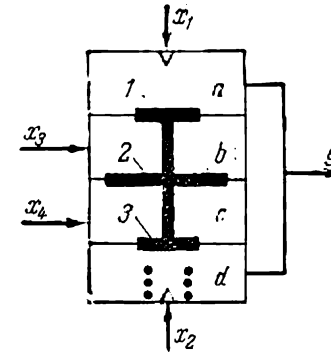


Fig. I-21. Relais pneumatique à deux buses

En l'absence de signaux de commande de 1 at de grandeur dans les chambres « b » et « c », la position initiale du bloc de membranes, pour laquelle la buse supérieure est fermée et la buse inférieure ouverte, est établie par un ressort.

Lorsqu'on injecte dans la chambre « b » le signal $x_3 = 1$ at, l'effort R_b surmonte l'effort exercé par le ressort et déplace vers le bas le bloc de membranes, en ouvrant ainsi la buse supérieure et en fermant la buse inférieure. Si maintenant l'on introduit dans la chambre « c » le signal $x_4 = 1$ at, il se crée un effort R_c dirigé vers le haut. Comme les forces R_b et R_c sont égales et de sens opposés, elles se compensent mutuellement, et le bloc de membranes, sollicité par le ressort, se remettra dans la position supérieure.

Le relais pneumatique représenté fig. I-21 réalise une fonction logique de quatre arguments : $y = f(x_1, x_2, x_3, x_4)$. Nous trouverons en quoi consiste cette fonction en analysant le fonctionnement du relais.

La position du bloc de membranes du relais dépend de la relation entre les signaux de commande x_3 et x_4. Nous allons introduire une fonction $z = f(x_3, x_4)$ à l'aide de laquelle nous décrirons les états possibles du bloc de membranes. Posons $z = 0$ quand le bloc de membranes se trouve en position supérieure sous l'action du ressort. Alors, $z = 1$ correspond à un bloc de membranes en position inférieure.

On peut exprimer la valeur du signal de sortie y en fonction de la position du bloc de membranes par la relation logique suivante : $y = x_1 \cdot z \vee x_2 \cdot \bar{z}$.

En effet, quand $z = 0$ (bloc de membranes en position supérieure), le relais délivre à sa sortie le signal x_2, ce à quoi correspond l'expression $y = x_1 \cdot 0 \vee x_2 \cdot 1 = x_2$. Pour $z = 1$ (bloc de membranes en position inférieure), c'est le signal x_1 qui passe par la sortie du

relais à travers la buse supérieure ouverte. A cette situation correspond une relation de la forme:

$$y = x_1 \cdot 1 \vee x_2 \cdot 0 = x_1.$$

Trouvons maintenant l'expression de la fonction $z = f(x_3, x_4)$. Le bloc de membranes ne peut se trouver en position inférieure ($z = 1$) que sous la condition $x_3 = 1$ et $x_4 = 0$. Cette dépendance entre signaux peut être représentée par l'équation

$$z = x_3 \cdot \bar{x}_4.$$

En portant l'expression ainsi obtenue pour z dans la formule relative à y, nous obtiendrons

$$y = x_1 \cdot z \vee x_2 \cdot \bar{z} = [x_1 \cdot (x_3 \cdot \bar{x}_4)] \vee [x_2 \cdot (x_3 \cdot x_4)].$$

En appliquant les transformations de l'algèbre de la logique, et plus précisément la formule (I,58), nous trouverons finalement:

$$y = [x_1 \cdot x_3 \cdot \bar{x}_4] \vee [x_2 \cdot (\bar{x}_3 \vee x_4)]. \qquad \text{(I,67)}$$

En donnant dans des cas particuliers des valeurs constantes à certains des arguments, on parvient à réaliser des fonctions logiques plus simples. Supposons que la buse inférieure communique avec l'atmosphère. Alors, $x_2 = 0 = \text{const}$ et par suite $y = x_1 \cdot x_3 \cdot \bar{x}_4$. Si par contre $x_1 = 0 = \text{const}$ (la buse supérieure communique avec l'atmosphère), on a $y = x_2 \cdot (\overline{x_3 \vee x_4})$. De même, en posant à tour de rôle x_1 et x_2 égaux identiquement à 1 (la buse est constamment reliée à une artère d'alimentation), on peut aller encore plus loin dans la simplification des expressions logiques.

Nous allons passer maintenant à l'étude des problèmes de synthèse d'un système de commande, en considérant que le relais pneumatique est utilisé comme élément de base du schéma. Pour simplifier, nous examinerons l'algorithme de commande de trois appareils, sans perdre de vue que la méthode ainsi appliquée est valable, en principe, pour une valeur de m aussi grande que l'on veut.

Conformément aux résultats obtenus précédemment, l'algorithme de commande, écrit sous forme analytique pour le cas $m = 3$, a la forme:

$$\left.\begin{aligned} z_1 &= y_1^2 \cdot y_1^3 \\ z_2 &= y_2^1 \cdot y_2^3 \\ z_3 &= y_3^1 \cdot y_3^2 \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(I,68)}$$

Les valeurs des fonctions y sont ici déterminées à partir des équations de liaison, que représentent les relations suivantes:

$$\left.\begin{aligned} y_1^2 &= x_1 \cdot \bar{y}_2^1 \\ y_2^1 &= x_2 \cdot \bar{y}_1^2 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(I,69)}$$

$$\left.\begin{aligned} y_1^3 &= x_1 \cdot \bar{y}_3^1 \\ y_3^1 &= x_3 \cdot \bar{y}_1^3 \end{aligned}\right\} \qquad (I,70)$$

$$\left.\begin{aligned} y_2^3 &= x_2 \cdot \bar{y}_3^2 \\ y_3^2 &= x_3 \cdot \bar{y}_2^3 \end{aligned}\right\} \qquad (I,71)$$

Nous allons effectuer quelques transformations logiques afin de ramener les équations de liaison à une forme commode du point de vue de la réalisation de ces équations à l'aide du relais pneumatique. Pour cela, portons dans l'équation relative à z_1 la valeur de y_1^3 donnée par l'équation de liaison. Nous obtiendrons: $z_1 = x_1 \cdot y_1^2 \cdot \bar{y}_3^1$. De façon analogue portons dans l'équation relative à z_2 la valeur

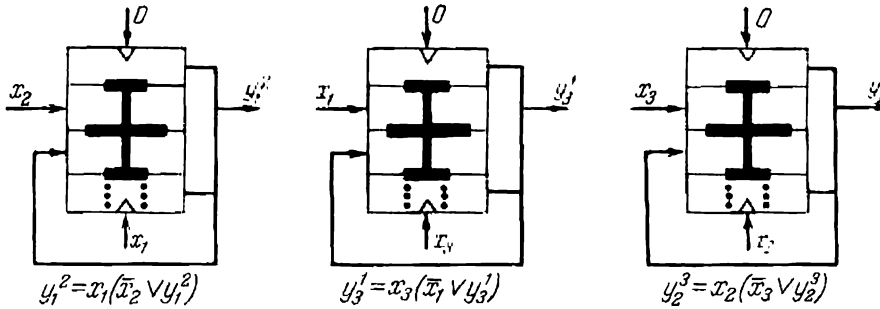


Fig. I-22. Variantes diverses de branchement d'un relais pneumatique suivant un schéma à action en retour

de y_2^1, et dans l'expression de z_3, la valeur de y_3^2. Nous trouverons:

$$z_2 = x_2 \cdot \bar{y}_1^2 \cdot y_2^3 \text{ et } z_3 = x_3 \cdot y_3^1 \cdot \bar{y}_2^3.$$

En définitive, nous obtiendrons le système de trois équations:

$$\left.\begin{aligned} z_1 &= x_1 \cdot y_1^2 \cdot \bar{y}_3^1 \\ z_2 &= x_2 \cdot \bar{y}_1^2 \cdot y_2^3 \\ z_3 &= x_3 \cdot \bar{y}_3^1 \cdot \bar{y}_2^3 \end{aligned}\right\} \qquad (I,72)$$

Ce système comprend six paramètres: x_1, x_2, x_3, y_1^2, y_3^1 et y_2^3. Les paramètres x_1, x_2 et x_3 constituent les arguments.

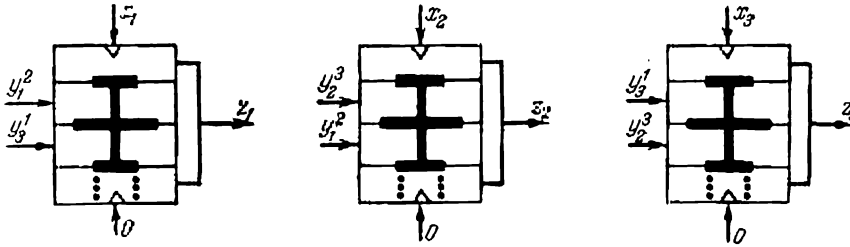
Les paramètres y_1^2, y_3^1 et y_2^3 constituent eux-mêmes les fonctions dont il faut trouver les valeurs. Pour cela, nous nous servirons des équations de liaison. Dans le premier couple d'équations de liaison portons $y_2^1 = x_2 \cdot \bar{y}_1^2$ dans l'équation $y_1^3 = x_1 \cdot \bar{y}_2^1$. Nous obtiendrons:

$$y_1^3 = x_1 \cdot \bar{y}_2^1 = x_1 \cdot \overline{(x_2 \cdot \bar{y}_1^2)} = x_1 \cdot (\bar{x}_2 \vee y_1^2).$$

Nous effectuerons des substitutions analogues dans les deuxième et troisième couples d'équations de liaison:

$$y_3^1 = x_3 \cdot (\bar{x}_1 \vee y_3^1) \text{ et } y_2^3 = x_2 \cdot (\bar{x}_3 \vee y_2^3).$$

Sur la foi des formules obtenues, on peut affirmer que le système de commande est pourvu de « mémoire », puisque les deux membres des équations contiennent les valeurs des fonctions y.



$z_1 = x_1 \cdot y_1^2 \cdot \overline{y}_3^1$ $\qquad$ $z_2 = x_2 \cdot y_2^3 \cdot \overline{y}_1^2$ $\qquad$ $z_3 = x_3 \cdot y_3^1 \cdot \overline{y}_2^3$

Fig. I-23. Schémas de branchement d'un relais réalisant les algorithmes de commande z_1, z_2 et z_3

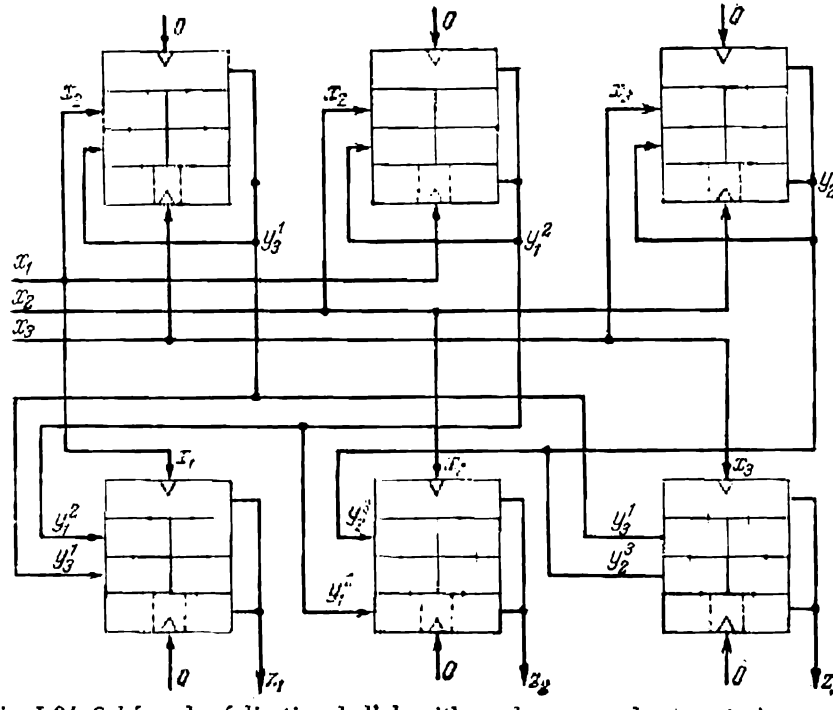


Fig. I-24. Schéma de réalisation de l'algorithme de commande pour trois appareils

Les formules obtenues pour y_1^2, y_3^1 et y_2^3 correspondent à un branchement du relais pneumatique suivant un schéma à action en retour (fig. I-22).

Les schémas de branchement d'un relais qui réalisent les formules relatives aux fonctions z_1, z_2 et z_3 sont indiqués fig. I-23.

Compte tenu des relations mutuelles entre les signaux, nous construisons le schéma qui est représenté fig. I-24. Ce schéma réalise l'algorithme de commande pour trois appareils. Lorsque $m > 3$, il doit être généralisé en s'inspirant des algorithmes de commande et des schémas de branchement des différents relais que l'on vient de trouver.

Modes fondamentaux de commande automatique des systèmes de la technologie chimique

Ainsi qu'on l'a noté précédemment, la production chimique peut être prise comme exemple de système cybernétique. Lorsqu'il s'agit de commander des systèmes tels qu'un combinat ou une usine chimique, la plus grande efficacité, d'un point de vue économique, est obtenue par l'utilisation de calculateurs, qui remplissent alors les fonctions de moyens de commande [18-26].

Dans ce qui précède, on a souligné plus d'une fois que le caractère distinctif d'un processus chimique est l'existence de plusieurs variables fondamentales qui décrivent son cours. C'est pourquoi les systèmes simples de commande automatique à un circuit sont généralement incapables d'assurer un régime réel proche du régime optimal. La nécessité apparaît de passer à l'emploi de systèmes de commande à plusieurs éléments et plusieurs circuits, afin de conduire le processus au régime optimal; autrement dit se pose le problème de l'automatisation complexe. On entend par *automatisation complexe*, généralement parlant, un ensemble de systèmes automatiques qui garantit à la commande de la production un niveau technique élevé, à côté duquel le rôle de l'homme consiste seulement à contrôler le fonctionnement des machines automatiques et l'état de l'équipement.

Non seulement les problèmes de commande et d'automatisation complexe sont en train d'acquérir une grande importance, mais encore ils nécessitent pour leur résolution des conceptions foncièrement nouvelles. C'est à de telles conceptions que répondent à l'heure actuelle les méthodes cybernétiques de commande, qui consistent à traduire mathématiquement les phénomènes et à utiliser sur la base de cette mathématisation la technique des calculateurs. L'existence de dispositifs de calcul précis et à action rapide rend possible l'emploi de systèmes de commande à circuits multiples, dans lesquels le calcul des paramètres de travail (consommation en poids, composition des substances en pourcentage, etc.) s'effectue en tenant compte de l'apport continu d'information sur le cours réel du processus; la connaissance de ces paramètres permet de ne pas se borner à maintenir un régime fixé à l'avance, mais de choisir, en se fondant sur un modèle mathématique connu du processus, le régime qui s'avère optimal dans les conditions données.

L'usage des systèmes de commande automatique donne dans certains cas la possibilité de remanier de façon radicale les processus technologiques et le dispatching des nouvelles entreprises modernes

(intensification de la production, application de nouvelles méthodes physiques et chimiques de production reposant sur les vitesses d'évolution élevées de certains processus et certaines réactions qui ne peuvent être maîtrisés avec les moyens habituels de l'automatique). L'utilisation des appareils de commande numériques et analogiques, spécialisés et universels, jointe aux autres procédés de l'automatique, permet de mener à bonne fin le passage à l'automatisation complexe des productions chimiques les plus compliquées et offre la possibilité d'aborder la création d'ateliers et d'usines automatiques. Le gage du succès est de parvenir à unir en un système clos unique, efficace, l'homme, le calculateur et le système à commander.

C'est une importance de plus en plus grande qu'acquièrent à l'heure actuelle, aux deuxième et troisième échelons de la hiérarchie de la production chimique, les systèmes de commande que voici: 1) les systèmes de commande numérique directe (CND); 2) les systèmes de commande automatique corrélée; 3) les systèmes de commande automatique optimale; 4) les systèmes de commande automatique à autoréglage; 5) les systèmes de commande automatique adaptive et les systèmes à autoapprentissage.

Systèmes de commande numérique directe (CND). L'idée de la création de systèmes de CND a son origine dans le développement rapide de la technique des calculateurs, et en particulier dans la croissance de la production des calculateurs numériques (CN). La nécessité d'abaisser le coût des CN utilisés en vue d'optimiser le travail des installations industrielles a fait naître l'idée que l'on pouvait employer les CN à des échelles plus grandes, afin de les substituer aux machines standard de commande et de contrôle. Cette idée a trouvé un renfort dans le fait qu'on avait déjà introduit dans la pratique industrielle, à cette époque, les méthodes digitales de mesure des paramètres technologiques.

Dans la création de systèmes de CND, les questions fondamentales qui se posent sont: les problèmes de quantification (c'est-à-dire de transformation des signaux continus en signaux discrets et inversement), qui sont fondés sur l'application du théorème de Kotelnikov (cf. p. 29); les problèmes de durée d'accès et de fréquence optimale des calculs des régulateurs digitaux, qui dépendent de la dynamique du processus à commander et de la loi de commande utilisée; l'élaboration des programmes de travail et des algorithmes de commande.

Le schéma de principe d'un système de CND est représenté fig. I-25. Ce système fonctionne de la façon suivante: à travers un convertisseur de signal — le commutateur d'entrée K — et un convertisseur analogique-numérique A/N, le signal, issu du capteur C, parvient à un calculateur numérique, où il est enregistré dans la « mémoire » du calculateur. Employés comme régulateurs multiplexes, les calculateurs numériques remplacent les habituels régulateurs individuels, et leurs signaux de sortie arrivent finalement aux

mécanismes d'exécution ME des organes de contrôle. Ensuite est calculée, conformément au programme défini par la loi de contrôle, la valeur du signal de commande, qui parvient à travers un convertisseur numérique-analogique N/A et un commutateur de sortie K jusqu'au fixateur suivant *F*. Ce dernier mémorise le signal de commande durant l'intervalle de régulation *T*, c'est-à-dire jusqu'à l'arrivée sur le fixateur d'une nouvelle valeur de l'action de contrôle. Après le fixateur, le signal de sortie se transforme et parvient

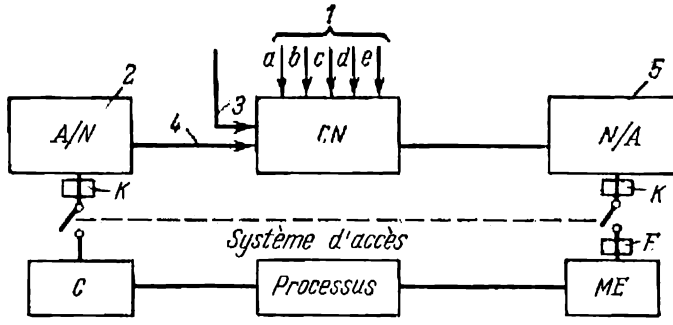


Fig. I-25. Système digital de contrôle:

1 — réglage des composantes de la loi de contrôle: *a* — proportionnelle, *b* — par intégration, *c* — par dérivation, *d*, *e* — suivant d'autres lois; 2 — conversion analogique-numérique; 3 — montage; 4 — valeur (quantifiée) de la grandeur à mesurer; 5 — conversion numérique-analogique; A — signal continu; N — signal discret (numérique); C — capteur; ME — mécanisme d'exécution; K — commutateur; F — fixateur

au mécanisme d'exécution ME. Chaque circuit de régulation n'est fermé que pour une durée T/n, où n est le nombre de circuits de régulation. Le programme du calculateur peut être élaboré aussi bien pour faire fonctionner les circuits indépendamment que pour un contrôle coordonné.

Dans un système de CND, les questions de fonctionnement du mécanisme d'exécution (ME), de régulation avec action en retour, de temps d'accès et de quantification sont mutuellement liées. L'utilisation dans un tel système d'un signal portant sur la variation de la position du ME du calculateur simplifie les calculs menés par le calculateur numérique et assure un passage plus progressif de la commande manuelle à la commande automatique; ceci, joint à des considérations pratiques de fiabilité, fait que l'on préfère employer un tel signal plutôt qu'un signal de valeur absolue de la position du ME.

Le calcul des réglages des régulateurs digitaux peut se faire de façon périodique, et ce sans susciter de difficultés particulières, puisque tous ces calculs sont effectués sur calculateur numérique suivant un programme approprié.

Pour une meilleure utilisation de l'équipement, il est souhaitable de fixer comme temps d'accès la plus longue durée possible, puisque cela restreint les exigences émises envers les calculateurs quant

à la vitesse d'exécution des opérations (multiplication) et des calculs. Une telle situation est compatible avec l'existence dans le système CND d'un grand nombre de circuits et d'un système qui assure la même qualité de contrôle tout en étant plus simple. Mais par ailleurs, il est nécessaire que le circuit de régulation réagisse vite aux variations imprimées par l'opérateur à l'installation du régulateur.

On pourrait théoriquement commencer l'exécution d'une action au moment de la variation d'une donnée de régime permanent; mais ceci mènerait à un principe d'action asynchrone et à une programmation bien plus complexe sur calculateur numérique. De plus, en cas de panne, il vaut généralement mieux commencer une action de contrôle, automatique ou manuelle, le plus vite possible. Ceci conduit à réduire le plus possible le temps écoulé entre les mesures et les calculs. L'existence d'un bruit dans le système de mesure aura pour conséquence une lecture erronée de la part du calculateur si sa fréquence est voisine de la fréquence d'accès ou de ses harmoniques supérieurs. Ceci pourrait causer un écart de la grandeur mesurée par rapport à sa vraie valeur. Par conséquent, le signal d'entrée doit être filtré afin de réduire le bruit des mesures.

Le temps d'accès minimal, pour une commande numérique directe de courants de liquide, est de 1,5 s, et le temps maximal (pour des situations de panne) ne doit pas dépasser 10 à 20 s. Les temps d'accès peuvent être déterminés par les différents rapports T/τ, où T est la constante de temps du processus et τ le temps d'accès. Lorsqu'on a la relation $T/\tau < 3$, le système de CND donne un régime transitoire instable; lorsque la valeur de T/τ va de 3,2 à 10, on obtient un processus stable avec les mêmes indices de qualité.

Les études de systèmes de CND qui ont été menées sur les questions de niveau de quantification des signaux d'entrée et de sortie ont montré qu'un quantum de 1/1000 donnait une précision suffisante.

Dans un système de CND, le pupitre de commande possède les fonctions suivantes et les moyens suivants de liaison avec l'opérateur:

1. Indication des mesures du processus, des valeurs des paramètres des régulateurs, des régimes de signalisation des pannes, des spécifications des paramètres du système à contrôler.
2. Dispositifs digitaux d'introduction, fonctionnant avec distribution dans le temps des valeurs des paramètres des régulateurs et des régimes de signalisation des pannes.
3. Appareils d'enregistrement des mesures et des écarts causés par les pannes.
4. Signalisation d'une avarie dans les circuits de contrôle.
5. Indicateurs du signal de position des divers ME.
6. Commutation manuelle (automatique) des divers ME.
7. Tableaux de commande à distance des ME.

8. Appareils et indicateurs analogiques d'enregistrement.
9. Dispositifs de signalisation des pannes.

Les systèmes de CND sont des systèmes de contrôle centralisés, ce qui permet de réduire les surfaces industrielles consacrées aux locaux de commande. En outre, le pupitre central concentre les données sur la marche des processus et des opérations de commande, ce qui crée les conditions les plus commodes pour diriger les processus de production.

Les systèmes de CND entraînent une amélioration de la qualité de la régulation, du fait que les valeurs assignées aux régimes permanents sont exactes et ne dérivent pas. Ces systèmes permettent une grande souplesse de contrôle. Les fonctions de régulation sont toutes remplies par des programmes numériques qu'il est aisé de modifier. Toute modification de l'algorithme est facilement réalisable sans qu'il faille recourir à quelque nouveau moyen technique. Par exemple, le passage d'une régulation proportionnelle à une régulation par intégration se fait sans difficultés, y compris pour des lois de contrôle non linéaires.

Les algorithmes de CND se conjuguent aisément avec les algorithmes d'optimisation, de commande adaptive, de variation automatique des spécifications, etc. On peut également avoir sur les calculateurs numériques des algorithmes programmés, algorithmes dont la réalisation est ou très onéreuse ou irréalisable en calcul analogique. La fiabilité des systèmes de CND est beaucoup plus grande que celle des systèmes analogiques. Les expérimentations et le traitement des données d'expérience par un système de CND sont bien plus simples que lorsqu'on utilise des principes de commande analogiques.

Systèmes de commande automatique corrélée. La plupart des processus de production de l'industrie chimique sont des complexes à liaisons multiples ; c'est pourquoi l'emploi de systèmes de commande automatique (SCA) à plusieurs circuits revêt une grande actualité.

La classe la plus simple de SCA à liaisons multiples est constituée par les systèmes de commande e n c a s c a d e, qui se composent le plus souvent de deux ou trois cascades.

Les méthodes de réduction des systèmes à liaisons multiples à des SCA plus simples présentent un intérêt scientifique et technique. Après que l'on ait accompli ces transformations de structure approchées, le problème qui se pose est celui de l'approximation de modèles d'un ordre élevé par des équations d'ordre inférieur. La détermination des caractéristiques dynamiques est une question très importante, car une perturbation le long d'un canal, au cours des expériences, plonge dans un régime instable les paramètres d'entrée et de sortie relatifs aux autres canaux.

Systèmes de commande automatique optimale. Dans la création

des systèmes de commande automatique optimale (SAO), une distinction est faite entre les optimisations statique et dynamique.

L'optimisation statique est l'une des méthodes de commande par calculateurs; elle consiste à déterminer, lorsque la variation des conditions extérieures en fait naître la nécessité, un nouveau régime technologique qui soit le meilleur possible. Une telle optimisation suppose que le processus se trouve en régime permanent et peut être transféré instantanément dans un nouvel état.

Suivant le niveau des connaissances que l'on possède sur le processus, une optimisation statique peut être effectuée: à l'aide

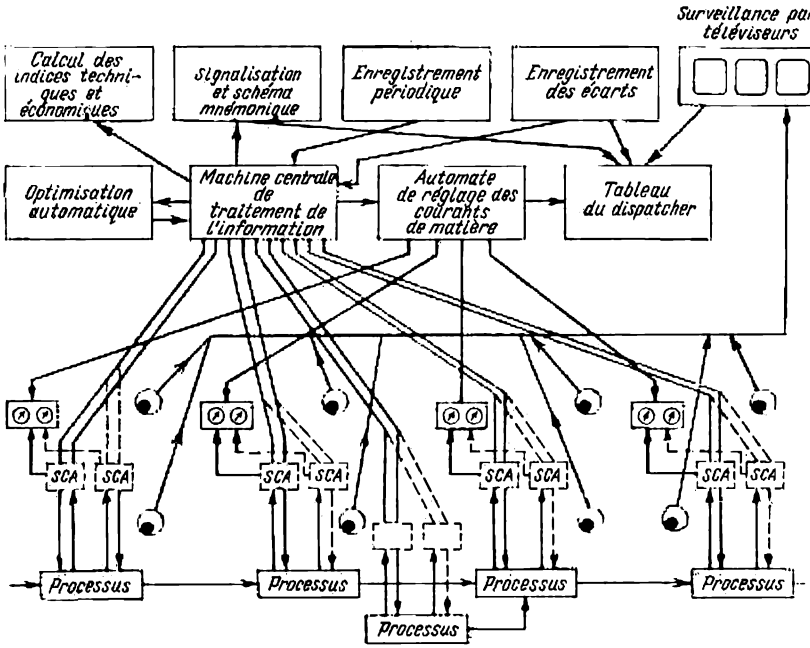


Fig. I-26. Commande automatique au niveau de l'optimisation statique des processus de production

de calculateurs utilisant un modèle mathématique du processus (ce qu'on connaît du processus est suffisamment complet, et le problème est purement mathématique); sur des optimisateurs automatiques appliquant la méthode de « recherche pure » (la création d'un modèle statique du processus se heurte à des difficultés); à l'aide de méthodes combinées réunissant les méthodes mathématique et expérimentale de détermination de l'optimum (fig. I-26).

En cas d'application de la « recherche pure », les conditions optimales se trouvent d'après les résultats des mesures directes.

Ceci étant, il faut prendre en considération les faits suivants: l'efficacité de la méthode subit une forte baisse lorsque le nombre de paramètres augmente (le temps de recherche croît); l'existence

de plusieurs extrema nécessite l'emploi d'optimisateurs plus complexes; la méthode est exposée à l'influence des parasites, et la qualité de la recherche dépend de la dynamique du processus.

Les méthodes combinées demandent une description mathématique peu développée et moins exacte que pour un modèle purement mathématique; ceci est pourtant suffisant pour accroître fortement l'efficacité de la recherche: on effectue suivant le modèle mathématique une percée approximative dans la région de l'optimum, qui est ensuite précisé sur le système étudié.

Dans une approximation statique, on ne considère que les états permanents du processus. La fonction-coût peut être représentée sous la forme suivante:

$$q = q\,(y_1, \ldots, y_v, \ldots, y_n;\ u_1, \ldots, u_k, \ldots, u_m;\ p_1, \ldots, p_q) \tag{I,73}$$

ou bien

$$q = q\,(u_1, \ldots, u_k, \ldots, u_m;\ z_1, \ldots, z_n, \ldots, z_p;\ p_1, \ldots, p_q), \tag{I,74}$$

où $p_1, \ldots, p_q$ sont les prix des produits de réaction et des matières premières; y, les grandeurs de sortie; u, les paramètres de commande, z, les grandeurs de perturbation.

Pour des valeurs constantes des z_n et de $p_1, \ldots, p_q$, la fonction-coût dépend des paramètres de commande déterminés indépendamment les uns des autres et peut alors être représentée comme une surface de l'espace à $(m + 1)$ dimensions. Pour des valeurs finies des u_k, la grandeur q peut n'avoir aucune valeur maximale ou en avoir plusieurs.

Les méthodes d'optimisation statique sont utiles pour la commande optimale des systèmes continus qui atteignent en un délai acceptable un nouveau régime permanent après une variation des grandeurs de commande.

L'optimisation dynamique est une méthode de commande dans laquelle non seulement le processus est maintenu au niveau optimal en régime permanent, mais encore le passage d'un régime à un autre s'effectue de la meilleure façon possible. La fonction d'optimalité devient fonction du temps, et le problème de la commande optimale se ramène à maximiser ou minimiser dans le temps un critère déterminé. L'optimisation dynamique possède une certaine ressemblance avec l'optimisation statique; mais elle est plus complexe, puisqu'elle est liée à la nécessité de déterminer une fonction du temps et non certaines valeurs distinctes.

Le problème de la commande, dans ce cas, se ramène à choisir à chaque instant l'ensemble des actions de commande de telle façon que le comportement obtenu pour le système à commander soit dans un sens bien défini le comportement optimal, quel que soit l'ensemble d'actions de perturbation considéré. On entend habituellement par c o m p o r t e m e n t o p t i m a l l'ensemble de variables de sortie qui assure le maximum d'une certaine « fonction d'utilité » (p. 151), ou bien le mode de variation des variables de sortie qui

assure, au cours d'un certain intervalle de temps, la valeur maximale ou minimale d'une fonctionnelle donnée de ces variables.

Pour illustrer ce qui précède, il est commode de se servir de la notion d'espace de phase, dans lequel les états du système à commander figurent sous forme de points. Dans le cas général où le nombre n des « variables de sortie » est arbitraire, l'espace de phase se présente comme un espace à n dimensions, qui ne peut être interprété concrètement d'une façon graphique quand le nombre de variables est supérieur à trois. Lorsque $n = 2$, l'espace de phase

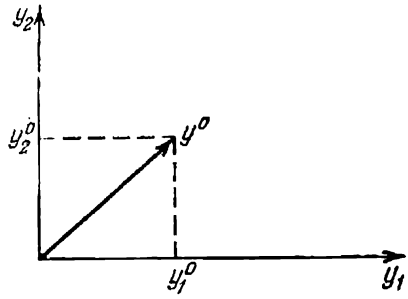


Fig. I-27. Plan de phase

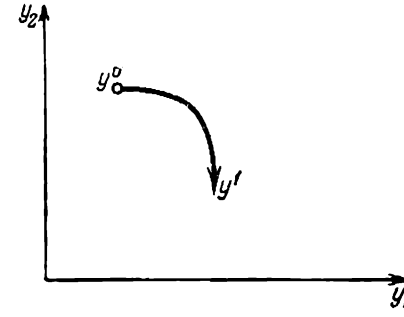


Fig. I-28. Trajectoire de phase

se transforme en un plan de phase et la représentation de l'état du système devient particulièrement parlante (fig. I-27). Dans ce cas, l'image de l'état du système pour les valeurs y_1^0 et y_2^0 des variables de sortie sera le point y^0.

Pour la commodité de la discussion, on recourt généralement à l'écriture vectorielle pour noter les variables du système à commander. A cette fin, on emploie pour caractériser l'état du système le vecteur Y dont les coordonnées sont les variables de sortie y_1, y_2, . . ., y_n prises en totalité:

$$Y = (y_1, y_2, \ldots, y_n). \tag{I,75}$$

De façon analogue, on introduit aussi pour les actions de perturbation et de commande l'écriture vectorielle:

$$\zeta = (\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_m), \tag{I,76}$$
$$V = (V_1, V_2, \ldots, V_r).$$

Il convient de noter tout de suite que dans le cas général, les dimensions des vecteurs Y, ζ et V (c'est-à-dire les nombres n, m et r) ne sont pas égales entre elles. C'est pourquoi il se peut que des espaces de phase de dimension autre soient employés pour figurer les vecteurs ζ et V.

Toute variation des vecteurs ζ et V fait passer le système à commander dans un nouvel état. Dans l'espace de phase, ce « passage » trouve son expression dans le déplacement du point initial Y^0 en un nouveau point Y^1 suivant une certaine trajectoire, laquelle, dans

l'espace de phase, est représentée sous la forme d'une ligne continue (ou trajectoire de phase) joignant entre eux les points initial et final (fig. I-28). L'ensemble des trajectoires de phase forme le portrait de phase du système dynamique considéré.

Dans le cas où le processus de passage du point Y^0 au point Y^1 ne nous intéresse pas en lui-même et où nous estimons ce passage au moyen de la comparaison des états initial et final, on peut dire qu'on s'est donné une certaine fonction d'utilité, qui dépend seulement de l'état du système de commande. Si par contre nous sommes intéressés aussi par la forme du chemin suivant lequel le processus passe de l'état initial à l'état final, on dit alors qu'on s'est donné

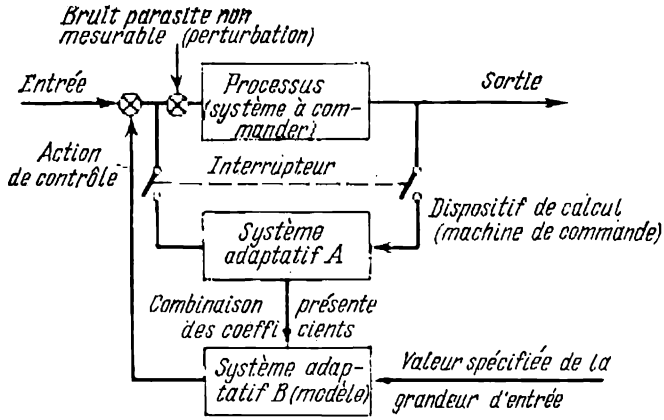


Fig. I-29. SAO avec emploi de modèles adaptatifs

une certaine fonctionnelle de la trajectoire de déplacement; dans ce cas, on demande de choisir cette trajectoire de façon que le processus de passage corresponde à la valeur minimale ou maximale de ladite fonctionnelle. Dans le cas le plus simple, c'est le temps mis par le système à passer de l'état initial à l'état final qui, devant être de valeur minimale, représente une telle fonctionnelle.

Pour résoudre les problèmes du premier groupe, c'est-à-dire les problèmes où la fonction d'utilité dépend seulement de l'état du système, on utilise les méthodes de programmation mathématique, tandis que l'on emploie pour les problèmes du second groupe les méthodes du calcul des variations, la programmation dynamique, et aussi le principe du maximum (p. 175).

Le domaine d'application de l'optimisation dynamique comprend la commande optimale des processus de mise en marche et de chargement et celle des processus dont la constante de temps est grande et la variation des paramètres est déterminable à l'avance.

Les systèmes d'optimisation statique et dynamique avec emploi de modèles adaptatifs présentent un intérêt particulier

(fig. I-29). La description mathématique est alors obtenue par les méthodes de la statistique mathématique, après un traitement des données expérimentales caractérisant la dépendance entre grandeurs d'entrée et de sortie. La particularité des modèles adaptatifs consiste en ce que leurs coefficients sont calculés de nouveau après chaque nouvelle variation de la grandeur de sortie, à l'aide des méthodes d'analyse de régression. Les données obtenues sont considérées comme une source d'information qui complète les grandeurs précédemment trouvées. L'adaptation de tels modèles à l'influence des perturbations extérieures incontrôlées est assurée par l'introduction d'une estimation probabiliste des données obtenues (par exemple, un certain nombre de nouvelles valeurs sont prises en compte avec la probabilité 1, et d'autres valeurs obtenues plus tôt sont affectées de la probabilité 0). Pour y parvenir, on recourt à un canal d'apprentissage dans lequel ou bien l'information nouvellement obtenue est emmagasinée et l'information précédente effacée, ou bien les résultats des mesures après chaque pas sont corrigés par un coefficient de vieillissement de l'information.

Pour estimer l'erreur probabiliste, on emploie le coefficient dit de détermination, égal à

$$\beta = 1 - \left(\frac{\sigma_R}{\sigma_E}\right)^2. \qquad (I,77)$$

Ici, σ_R et σ_E sont les écarts quadratiques moyens de l'action de commande à la sortie et à l'entrée du modèle, définis par les expressions :

$$\sigma_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\alpha} (u_i - u_i^*)^2}{\alpha - 1}, \quad \sigma_E^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\alpha} (u_i - \bar{u}_i)^2}{\alpha - 1}, \qquad (I,78)$$

où $\bar{u}_i$ est la valeur moyenne des grandeurs de l'action de commande que l'on mesure ; u_i^*, la valeur de l'action de commande donnée par le modèle ; u_i, la valeur réelle de l'action de commande.

Une analyse technique et économique montre que l'introduction de systèmes d'optimisation automatique avec la participation de calculateurs électroniques est justifiée pour les fabrications dans lesquelles la valeur de la production annuelle dépasse 15 fois les dépenses à la création et à l'installation des SAO alors que le délai d'amortissement du SAO n'excède pas 24 mois. Si, après la mise en place du SAO, l'effet économique résultant est de l'ordre de 6 %, ceci témoigne d'une mauvaise organisation du processus de production.

Systèmes de commande automatique à autoréglage. D'après leur principe d'action, les systèmes de commande à autoréglage se divisent en trois classes :

1. *Les systèmes de commande à extremum* (*systèmes d'optimisation automatique*). Ces systèmes réalisent la recherche, puis le maintien

des valeurs optimales (extrémales) des paramètres des processus de production.

2. *Les systèmes à autoréglage des paramètres* (*systèmes de commande à autoréglage proprement dits*). Ce sont des systèmes dans lesquels varient automatiquement, sur un mode non fixé à l'avance, certains des paramètres du régulateur (ou du système de commande) : coefficients d'amplification, coefficients d'intensité d'introduction de la dérivée et de l'intégrale dans la loi de contrôle, coefficients de réaction et constantes de temps des filtres.

3. *Les systèmes à structure autoréglée* (*stystèmes de commande à auto-organisation*). Ce sont des systèmes dans lesquels les problèmes d'autoréglage, ainsi que certains problèmes nouveaux, sont résolus en faisant varier la structure du régulateur elle-même sur un mode non fixé à l'avance.

La classification des systèmes de commande à autoréglage est donnée fig. I-30.

Systèmes adaptatifs de commande automatique et systèmes d'auto-apprentissage. L'élaboration de systèmes d'adaptation, d'apprentis-

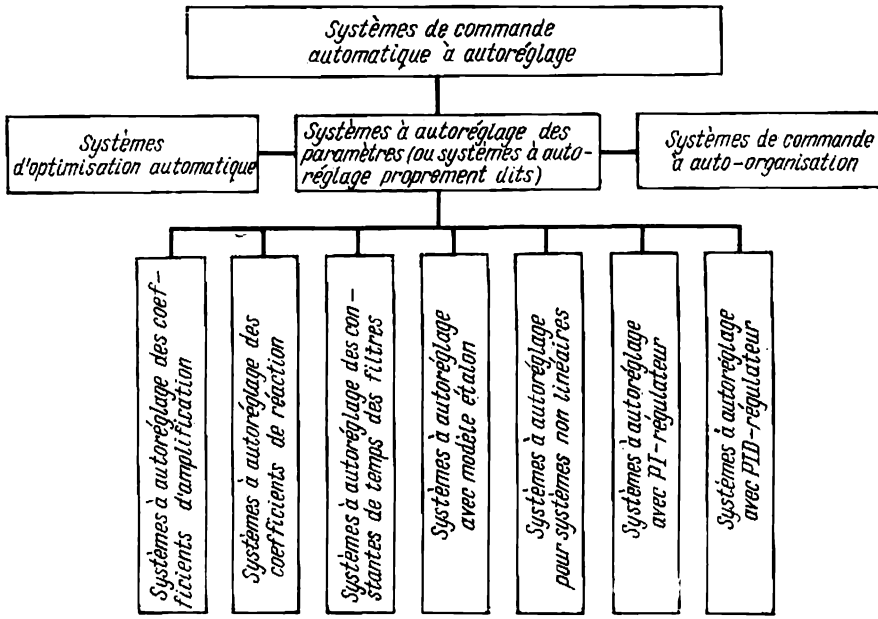


Fig. I-30. Classification des systèmes de commande à autoréglage

sage et d'auto-apprentissage apparaît, dans le domaine des systèmes de commande automatique, comme une orientation nouvelle, née il y a relativement peu de temps.

On appelle *systèmes d'adaptation* des systèmes dans lesquels l'information courante est à l'origine du processus de variation des paramètres, de la structure et des actions de commande, processus destinés à obtenir l'état optimal du système pour un état initial indéterminé et des conditions de fonctionnement variables.

On appelle *systèmes à apprentissage* des systèmes dans lesquels les actions de commande optimales sur les signaux extérieurs sont mises au point à l'aide d'actions réitérées sur le système et de corrections extérieures.

Les *systèmes à auto-apprentissage* diffèrent des systèmes précédents par l'absence de corrections extérieures. Il est permis d'estimer que si l'on en est arrivé à la création de systèmes adaptatifs, c'est à la suite d'études approfondies sur les systèmes d'optimisation et les systèmes à autoréglage, à la suite aussi de l'analyse du fonctionnement des systèmes de régulation ordinaires.

Les systèmes analogiques de contrôle ordinaires n'assurent pas un régime technologique optimal, car les paramètres des processus de production changent au cours du temps (ce qui veut dire que le modèle mathématique du processus varie), alors que les coefficients de réglage du régulateur restent invariables et par là non optimaux. Le réglage des régulateurs à l'aide de systèmes à autoréglage n'est pas efficace, puisqu'il demande une analyse assez longue des caractéristiques des systèmes. Le plus rationnel est donc d'employer des systèmes de commande adaptatifs, qui élaborent des actions de commande en vue d'obtenir, sur la base de l'information courante, l'état optimal du système.

La classification des systèmes de commande adaptatifs est représentée fig. I-31. Le schéma de principe d'un tel système est donné fig. I-32, et son bloc-schéma fig. I-33.

La condition essentielle pour une commande adaptative est que le modèle représente le système de façon précise. Lorsque les paramètres du système varient de façon notable dans le temps, la détermination du moment d'un branchement programmé par un modèle à paramètres fixés est imprécise et la caractéristique de transfert devient nettement plus mauvaise. Pour que la caractéristique de transfert, dans un tel cas, soit optimale, il faut évaluer sans arrêt les paramètres du système et introduire ces nouveaux paramètres dans le modèle, afin que celui-ci corresponde précisément au système. Le type de modèle à autoréglage dépend de la nature de la variation des paramètres du système.

L'introduction des systèmes adaptatifs dans l'industrie chimique se fait, pour l'essentiel, par l'intermédiaire des dispositifs d'optimisation.

Fiabilité des systèmes de commande. La construction de systèmes de commande de la production chimique pose la question de la *fiabilité des systèmes de commande.* Le problème est que lors de la création de tels systèmes, deux tendances contradictoires se font

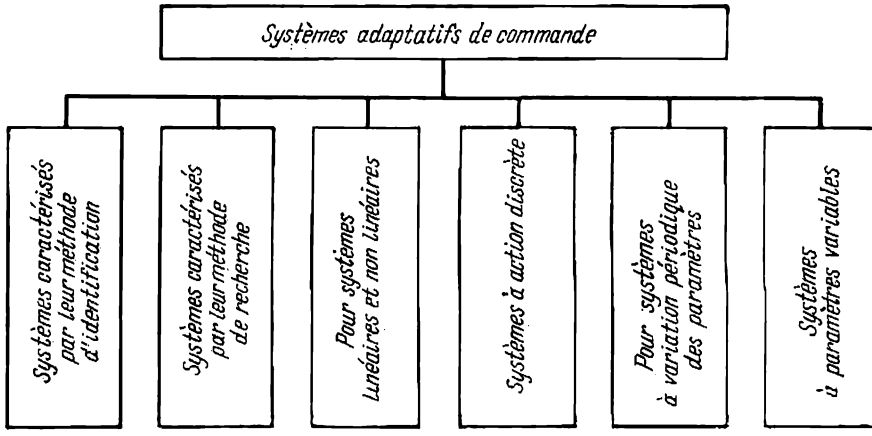


Fig. I-31. Classification des systèmes de commande adaptatifs

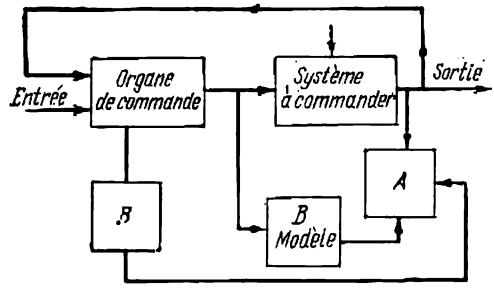


Fig. I-32. Schéma d'un système adaptatif de commande:
A — organe de détermination des paramètres optimaux au sens du critère de qualité; B — organe de détermination de l'algorithme optimal de commande

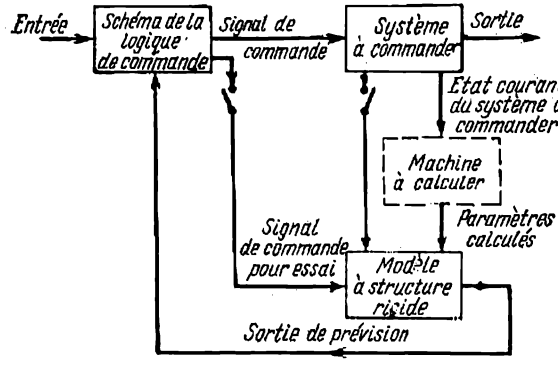


Fig. I-33. Bloc-schéma d'un système adaptatif de commande

jour. D'une part, en liaison avec l'accroissement de la puissance des unités technologiques et avec le passage à l'automatisation complexe, on relève continuellement les conditions exigées quant à la fiabilité des systèmes de commande. Dans de telles conditions, une panne des systèmes de commande prête à des conséquences économiques plus considérables.

D'autre part, on abaisse en pratique la fiabilité des systèmes de commande ainsi obtenue, du fait qu'on élargit sans cesse le champ des fonctions remplies par le système de commande: il y a croissance du nombre d'éléments. En outre, l'automatisation complexe conduit à une réduction du personnel de service, ce qui exige une fiabilité élevée des systèmes de commande.

Un système à haute fiabilité doit satisfaire aux conditions suivantes:

1. Le nombre des avaries d'éléments essentiels qui conduisent à une panne de l'ensemble du système doit être très faible.

2. Il faut disposer d'un équipement qui permette, lorsque survient une avarie, ou bien de trouver rapidement l'endroit où elle s'est produite et de l'éliminer, ou bien d'avertir rapidement le personnel de service de l'existence d'une panne, avec indication du lieu où elle est apparue et des recommandations qui ont été mises au point pour y faire face.

3 Les différentes parties du système doivent être autonomes, afin d'en assurer une conduite commode (sectionnement, utilisation de la redondance).

Le développement de la théorie de la fiabilité se poursuit suivant trois directions:

1. Le problème de la fiabilité de structure, lié à la détermination de la fiabilité globale des dispositifs complexes pour des éléments assemblés de façons différentes.

2. La détermination de la fiabilité des éléments, liée à l'étude de leurs propriétés physiques.

3. Le problème de la fiabilité de la transmission d'un signal en présence de bruit (emploi de codes stables aux bruits).

La mise au point et la recherche de nouveaux principes de construction des systèmes de commande automatique sont à la base du développement des moyens techniques modernes de l'automatique (amélioration de la sensibilité, de la stabilité, de la vitesse, tout en garantissant une fiabilité donnée; forte diminution de la consommation d'énergie et des dimensions des éléments). Un rôle de plus en plus grand est attribué au principe de construction de dispositifs automatiques par blocs et agrégats, qui permet de créer à partir de blocs types, sans faire appel à des constructions spéciales, les variantes exigées par les machines et les systèmes de l'automatique.

La conception d'appareils de mesure à paramètres de fréquence apparaît comme essentielle. La fréquence se mesure aisément avec un haut degré de précision, et la transmission de ce signal n'introduit

aucune erreur. En recourant à une séparation en fréquences des signaux qui suivent un câble coaxial commun, il est possible de transmettre les signaux à haute fréquence d'un grand nombre d'appareils de mesure, ce qui supprime la nécessité d'un système de câbles complexe et permet de modifier les appareils de mesure et d'en augmenter le nombre sans changer le câble commun.

Système automatisé de gestion opérationnelle d'une entreprise (SAGE)

A l'échelon le plus haut de la hiérarchie d'une entreprise chimique — au niveau du combinat chimique — est mis en place un *système automatisé de gestion opérationnelle de l'entreprise* (SAGE).

Au SAGE incombent les taches suivantes: a) collecter et centraliser l'information; b) traiter l'information en vue de définir les indices techniques et économiques et de les analyser pour prendre des décisions en temps voulu; c) signaler et enregistrer les écarts des paramètres de fonctionnement des diverses installations; d) trouver les régimes optimaux des processus technologiques de production; e) collecter et traiter l'information sur la gestion matérielle et la comptabilité; f) transmettre l'information indispensable au système de direction de l'entreprise.

Le SAGE se compose de sous-systèmes de commande et d'unités à commander liés les uns aux autres par des canaux d'information. Un sous-système de commande élabore les instructions relatives à la réalisation du processus de production et les transmet aux sous-systèmes commandés. L'exécution de l'instruction est généralement précédée du traitement d'une information déterminée et de la prise d'une décision sur l'utilisation de l'équipement, des matières premières, du personnel, sur le choix des régimes technologiques, etc. L'unité à commander met l'instruction en œuvre; ce faisant, le degré, la qualité et la vitesse de l'exécution sont influencés aussi bien par les caractéristiques de l'unité elle-même que par des perturbations extérieures de caractère aléatoire. Suivant les canaux de réaction, les sous-systèmes commandés font part de la façon dont se poursuit l'exécution des instructions transmises, ainsi que de l'état de l'unité à commander. En se fondant sur cette information, et aussi sur les renseignements qui lui parviennent depuis les autres sous-systèmes (de commande et commandés), le sous-système de commande prend de nouvelles décisions concernant la direction de la production.

Un modèle fonctionnel d'information est un schéma de fonctionnement de l'usine sur lequel on représente toutes les liaisons essentielles entre les sous-systèmes (entre l'usine et les organisations extérieures, entre les différentes subdivisions de l'usine, entre les divers collaborateurs) et l'on indique quels ren-

seignements sont transmis (plan pour un mois, quantité de production délivrée en un jour, quantité de matières premières consommée au cours d'un mois pour la fabrication d'un produit en atelier, etc.), sous quelle forme (sous forme de programme, de lettre, d'ordre ou de résolution écrite ou orale, de communiqué sur la sortie de la production ou sur l'état du stock, de comptes rendus techniques ou de gestion, etc.), avec quelle périodicité (quotidiennement, une fois par mois, par trimestre, par an, suivant les besoins), comment l'information est traitée et les décisions prises (on écrit les méthodes de traitement de l'information d'une façon formalisée). Un tel modèle permet de mettre en évidence les circuits de commande essentiels, de se faire une idée de l'ensemble de l'activité de gestion de l'entreprise. Dans la mesure où un modèle détaillé s'avère trop volumineux, on lui substitue un groupe de modèles.

Le degré plus ou moins élevé avec lequel l'information est détaillée constitue l'un des principes de différentiation des modèles. Ainsi, le schéma général des apports d'information peut être construit en utilisant des blocs fusionnés entre eux, que l'on déchiffre ensuite dans le système des modèles spécialisés. On peut fonder un autre principe de différentiation sur une division fonctionnelle des modèles: les circuits d'information sont représentés séparément suivant les matières premières, la planification et la sortie de la production, l'utilisation de l'équipement, etc. Enfin, on peut distinguer les modèles suivant la périodicité du traitement et de la transmission de l'information.

L'un des problèmes de gestion fondamentaux est celui de la recherche du programme de production optimal dans le cas où les ressources de production sont limitées. La résolution, en vue de la production, de ce problème nécessite de construire un modèle mathématique prenant en compte les particularités du système à commander et l'état de l'approvisionnement matériel et technique et de l'écoulement. En règle générale, les possibilités de la production sont limitées: par les ressources en matières premières, lesquelles, mises en stocks, arrivent à la production au cours d'une certaine période soumise à planification; par les réserves en matériel d'emballage fabriqué à l'usine ou envoyé de l'extérieur (qu'il soit neuf ou retourné); par le temps consacré à l'entretien de l'équipement et sa durée de vie; par les disponibilités en personnel.

En pareil cas, le SAGE voit se poser le problème suivant: mettre au point un programme de production (quelle quantité de chaque type de production faut-il sortir sur la période envisagée? Sur quel équipement et suivant quelles dispositions?) tel que l'exécution de ce programme garantisse à l'usine le bénéfice maximum sur la réalisation de la production. De tels problèmes se ramènent généralement à la construction d'un modèle qui se présente comme un système d'inégalités linéaires.

Le modèle mathématique d'un processus de production est de la forme[17]

$$\alpha = \begin{cases} \widetilde{Y}^P x \leqslant \widetilde{y}^{\text{disp}} \\ \widetilde{U} x \leqslant \widetilde{u}^{\text{disp}} \\ \widetilde{V} x \leqslant \widetilde{v}^{\text{disp}} \\ \widetilde{T} x \leqslant \widetilde{t}^{\text{disp}} \\ x^{\text{GP}} \leqslant \widetilde{E}^G x \\ x^{\text{MP}} \leqslant \widetilde{E}^{\text{M}} x \leqslant x^{\text{M, EC}} \\ c^{\text{P}} \leqslant \widetilde{C}^T x \\ 0 \leqslant x \end{cases} \tag{I,79}$$

$$p(x) = \widetilde{P}^T x.$$

Le problème d'optimisation s'énonce de la façon suivante: trouver x_{opt} satisfaisant à la condition α et tel que $p(x_{\text{opt}}) = \max p(x)$, le maximum étant pris sur tous les x pour lesquels est vérifiée la condition α. L'un des éléments fondamentaux du modèle est le vecteur du programme de production x; ses composantes x_d ($d = 1, \ldots, l$) portent l'information sur la quantité de production obtenue dans le $d^{\text{ème}}$ régime de production. La consommation en matières premières doit se faire conformément aux normes de consommation spécifiées par le plan, lesquelles sont représentées sous la forme d'une matrice $\widetilde{\widetilde{Y}}^P$ dont les éléments $\widetilde{y}^P_{jd}$ sont égaux à la quantité de la $j^{\text{ème}}$ matière première ($j = 1, \ldots, m$) qui est nécessaire pour fabriquer une tonne de produit dans le $d^{\text{ème}}$ régime.

Les éléments de la matrice $\widetilde{\widetilde{Y}}^P$ doivent être calculés en employant les méthodes de la statistique mathématique et les calculateurs numériques. Les renseignements tirés des fiches technologiques sur le chargement des matières premières et la quantité de produit retiré servent d'information initiale pour le calcul. C'est également sous forme matricielle que se présentent les normes de frais d'emballage; les éléments $\widetilde{\widetilde{u}}_{kd}$ de la matrice $\widetilde{\widetilde{U}}$ expriment la quantité de matériel d'emballage du $k^{\text{ème}}$ type qui est nécessaire pour retirer une tonne de produit fabriqué dans le $d^{\text{ème}}$ régime de production ($k = 1, \ldots, k_n$). Pour calculer la main-d'œuvre nécessaire, on peut utiliser la matrice de travail spécifique de la main-d'œuvre $\widetilde{V}$, dont les éléments $\widetilde{v}_{fd}$ ($f = 1, \ldots, f_n$) sont égaux au temps (en heures-homme) dépensé à la fabrication d'une tonne de produit, dans le $d^{\text{ème}}$ régime, par le $f^{\text{ème}}$ groupe d'ouvriers prenant la part principale à la production. On trouve ces éléments en utilisant les données du traitement statistique des comptes rendus détaillés d'un jour de travail.

Passons maintenant à l'édification de la matrice d'emploi de l'équipement T. En déterminant les valeurs de ses éléments $\tilde{t}_{qd}$ ($q = 1, \ldots, q_n$), lesquels représentent le temps d'emploi (en heures-machine) d'un appareil du $q^{\text{ème}}$ groupe qui est nécessaire pour fabriquer une tonne de produit dans le $d^{\text{ème}}$ régime technologique, il faut prendre en considération le fait que dans ce régime peuvent être fabriqués, sur les appareils du $q^{\text{ème}}$ groupe, soit seulement un produit marchand, soit seulement un des produits semi-ouvrés, soit à la fois le produit semi-ouvré et le produit marchand. C'est pourquoi l'on distingue quatre variantes de calcul:

1) $\tilde{t}_{qd} = 0$ si le $d^{\text{ème}}$ régime de production n'est pas réalisé sur les appareils du $q^{\text{ème}}$ groupe;

2) $\tilde{t}_{qd} = \tilde{\tau}_{qd}$, où $\tilde{\tau}_{qd}$ est le temps exigé par la fabrication d'une tonne de produit marchand dans un appareil du $q^{\text{ème}}$ groupe et dans le $d^{\text{ème}}$ régime de production;

3) $\tilde{t}_{qd} = \beta_d \tilde{\tau}^{\beta}_{qd}$, où $\tilde{\tau}^{\beta}_{qd}$ est le temps de production d'une tonne de produit semi-ouvré dans le $d^{\text{ème}}$ régime de production et dans un appareil du $q^{\text{ème}}$ groupe, et β_d la quantité du même produit semi-ouvré qui est nécessaire à la fabrication d'une unité de produit marchand;

4) $\tilde{t}_{qd} = \tilde{\tau}_{qd} + \beta_d \tilde{\tau}^{\beta}_{qd}$.

Les temps $\tilde{\tau}_{qd}$ et $\tilde{\tau}^{\beta}_{qd}$ sont calculés d'après les données des fiches technologiques, en employant les méthodes de la statistique mathématique et les calculateurs numériques; les valeurs des β_d sont tirées des instructions. On introduit aussi le vecteur du prix à la production $\tilde{C}$ et le vecteur $\tilde{P}$ du bénéfice obtenu (selon le plan) par la réalisation d'une tonne de produit marchand. Les besoins de la planification et de la comptabilité exigent de connaître les quantités de produit sorti en assortiments par marques et par groupes. Pour passer du vecteur du programme de production à celui de la quantité de production en assortiment par marques, on fait appel à une matrice E^{M} dont les éléments $\tilde{e}^{\text{M}}_{id}$ sont égaux à 1 dans le cas où l'on fabrique, dans le $d^{\text{ème}}$ régime, le produit de la $i^{\text{ème}}$ marque, et à 0 lorsque, dans ce régime, ce produit n'est pas fabriqué. De façon analogue, on introduit une matrice E^{G} de passage du vecteur du programme de production à celui de la production en assortiment par groupes.

On porte dans une catégorie à part les éléments du modèle qui prennent en compte les ressources de l'entreprise. A cette catégorie se rapportent le vecteur des matières premières dont on dispose $\tilde{y}^{\text{disp}}$, le vecteur des limitations sur la quantité de matériel d'emballage $\tilde{u}^{\text{disp}}$, les vecteurs de la main-d'œuvre dont on dispose, $\tilde{v}^{\text{disp}}$ (en heures-homme), et des fonds en temps de travail de l'équipement, $\tilde{t}^{\text{disp}}$ (en heures-machine).

Les contraintes caractéristiques du plan et de l'écoulement de

la production forment un groupe spécial. Ce sont : x^{MP}, vecteur des livraisons obligatoires selon le plan ; x^{GP} , vecteur de sortie selon le plan de la production en assortiment par groupes ; c^{P}, plan de réalisation de la production du point de vue financier ; $x^{M, EC}$, vecteur prenant en compte les possibilités d'écoulement.

Grâce à la connaissance des notations introduites ci-dessus, il devient possible de s'orienter dans l'écriture formalisée du problème. Ainsi qu'il ressort de cette écriture, on a à chercher le programme optimal de travail d'un atelier dans des circonstances où les ressources de production sont limitées ; c'est le maximum du bénéfice qui sert de critère d'optimalité. Par ailleurs, le premier membre du modèle peut être utilisé pour trouver la quantité de matières premières, de matériel d'emballage, de main-d'œuvre, de temps de fonctionnement de l'équipement, qui est nécessaire à la réalisation du programme de production donné, et aussi pour trouver le volume de production en assortiments par marques et par groupes, la valeur de la production à réaliser et le bénéfice que l'on peut obtenir au terme de la réalisation. Le problème d'optimisation est résolu sur calculateur numérique en appliquant l'un des algorithmes de la méthode du simplexe.

La planification et la gestion optimales sont effectuées pour différents intervalles de temps et ont une structure chronologique hiérarchisée. Dans une première étape, on détermine le programme annuel de production optimal x_{opt} (A). Pour cela, on applique au modèle les méthodes de programmation linéaire. Comme l'usine a intérêt à remplir le programme de production optimal, on cherche tous les indices de ce programme en multipliant le vecteur x_{opt} (A) par les matrices et les vecteurs correspondants, on passe commande des matières premières, du matériel d'emballage, etc. Le plan annuel est divisé en trimestres proportionnellement au nombre de jours de travail. Le programme choisi est approximatif, puisque les contraintes sont toutes prises avec un haut degré d'incertitude ; aussi subit-il des corrections à maintes reprises à mesure que l'information se fait plus précise.

La réalisation technique d'un SAGE implique l'utilisation de systèmes d'optimisation, de stabilisation des paramètres, de signalisation, de systèmes de commutation et d'équipement pour le travail à distance.

Partie des unités de production, l'information sur la marche du processus technologique parvient par l'intermédiaire de capteurs K et de convertisseurs C (fig. I-34) jusqu'aux organes d'entrée locaux (commutateurs), qui rassemblent les signaux reçus depuis les capteurs et transmettent ensuite l'information au centre de calcul et de traitement de l'information situé dans la station centrale de direction de la production.

Le niveau aujourd'hui atteint par l'élaboration des systèmes locaux d'automation, de même que le développement de la technique des calculs et l'existence de procédés suffisamment fiables de collecte

et de traitement centralisé de l'information, permettent de commander les processus technologiques de chacune des productions à partir de la station centrale.

Le centre de traitement de l'information effectue l'enregistrement périodique des indices techniques et économiques (ITE), les

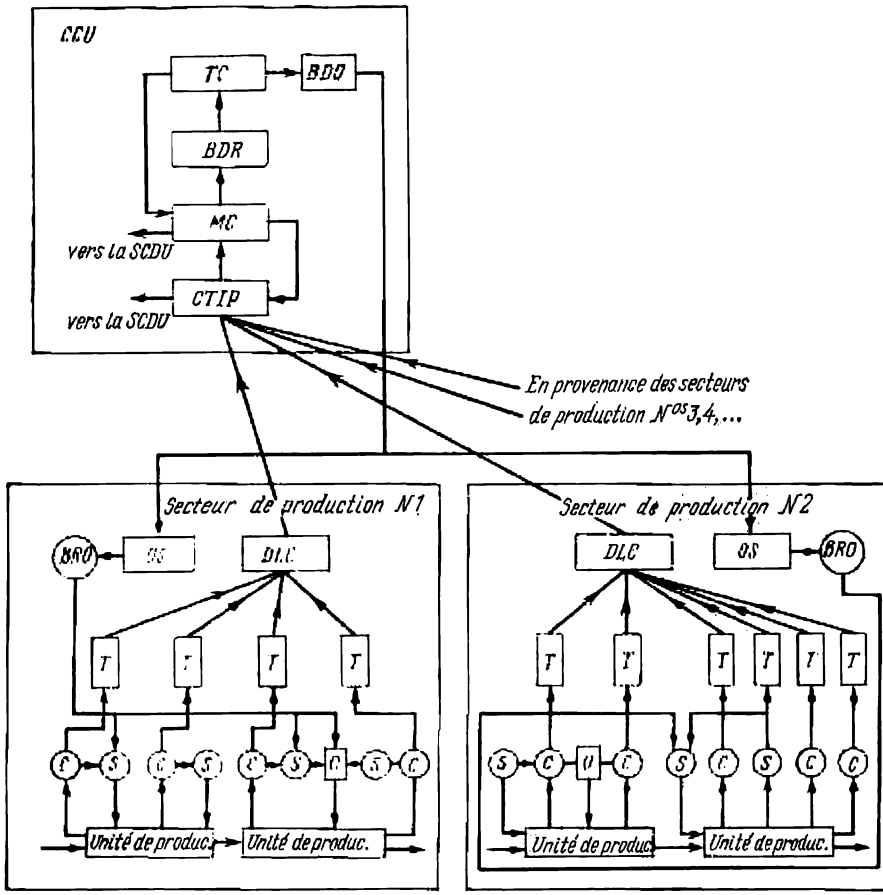


Fig. I-34. Schéma de transmission de l'information sur la marche du processus technologique:

BDO — bloc de distribution des ordres; BRO —bloc de réception des ordres; BDR — bloc de distribution des recommandations ; MC — machine à calculer ; C — capteur; OS — opérateur de service; CTIP — centre de traitement de l'information sur la production; DLC — dispositif local de commutations; O — optimisateur ; T — convertisseur; TC — tableau de commande ; S — stabilisateur; SCDU — station centrale de direction de l'usine; CCU — centre de commande de l'usine

compare aux indices établis, émet des signaux lorsque les paramètres et les ITE s'écartent au-delà des limites fixées, enregistre les écarts

et délivre l'information au calculateur électronique et à la station de direction de l'entreprise. Le calculateur trouve les ITE des secteurs de production d'après les formules inclues dans le programme ; en outre, il effectue des opérations mathématiques et logiques, à la suite desquelles des instructions sont élaborées sur les changements à apporter aux régimes technologiques.

En se fondant sur une analyse des instructions reçues et sur l'information relative au travail du secteur de production, l'ingénieur de production prend une décision et donne à l'opérateur du secteur l'ordre de changer le régime du processus technologique, par l'entremise du bloc de distribution des ordres (BDO). L'opérateur exécute les ordres en agissant sur les commandes des régulateurs et les organes d'exécution.

En dehors des opérations citées, le calculateur remplit les tâches de comptabilisation des matières premières et des produits fabriqués et effectue des travaux de recherche relatifs au relevé des caractéristiques du processus, au stockage du matériel statistique et à la détermination des relations mathématiques entre les paramètres du processus en vue d'une mise au point des algorithmes de commande. Les régimes optimaux sont déterminés par le calculateur en s'appuyant sur l'aglorithme de commande qui y est inclus et sur l'information reçue depuis les processus.

Un système de commande centralisée de la production doit : être d'une fiabilité suffisante (l'arrêt temporaire de certains éléments ne doit pas provoquer de perturbations graves dans le fonctionnement du système) ; être construit à partir d'éléments unifiés ; assurer un niveau suffisant pour la vitesse de parcours des points de contrôle de la machine, la vitesse de traitement de l'information et l'authenticité de l'information réunie.

Ainsi, le SAGE unifie et interprète l'information en provenance de tous les échelons antérieurs de la hiérarchie : systèmes locaux de commande et de stabilisation au niveau des processus types et des appareils types de la technologie chimique, et au niveau de l'atelier, systèmes de commande des complexes d'appareils dans le schéma technologique.

9. Moyens techniques de la cybernétique: les calculateurs

L'analyse des modèles mathématiques et leur réalisation en vue de la conduite et de la commande optimales des processus sont effectuées à l'aide de calculateurs. Ceux-ci, en tant que machines cybernétiques, peuvent remplir trois fonctions : 1) effectuer les calculs ; 2) simuler le processus ; 3) diriger le processus.

On distingue deux classes de calculateurs : les calculateurs à action continue, ou *analogiques*, et les calculateurs à action discrète, ou *numériques*.

Calculateurs analogiques (CA)

On qualifie ces calculateurs de machines analogiques par suite de l'utilisation qui y est faite du principe d'analogie, fondé sur les analogies des descriptions mathématiques de phénomènes physico-chimiques dont les natures ne sont pas les mêmes [18-22].

Il a été montré plus haut (cf. p. 16) que des phénomènes de nature aussi différente que le frottement d'un fluide, la conductibilité thermique, la diffusion, le flux d'électricité, etc., sont décrits par les mêmes équations différentielles, c'est-à-dire manifestent une isomorphie des modèles mathématiques pour les divers processus. Donc, en se servant de cette analogie des descriptions mathématiques, on peut résoudre les équations des processus physico-chimiques comme des équations électriques, à l'aide de la technique du calcul analogique. Sous cet angle, un processus qui évolue dans un réacteur chimique est analogue à la solution de son modèle mathématique sur CA. En analysant ce processus sur une machine analogique, il est possible d'obtenir les résultats mêmes qui seraient apparus si l'on avait reproduit le fonctionnement du réacteur.

L'utilisation de la technique du calcul analogique se fonde sur une principe suivant lequel les variables de l'équation différentielle du processus s'expriment en unités de tension (volts), qui sont des variables-machine, tandis que la variable indépendante est exprimée par le temps, puisque c'est dans le temps que se développe le processus électrique d'intégration des variables-machine. Les calculateurs analogiques ne font pas de calcul discret ; ils effectuent des mesures continues de tension, qui sont transmises aux instruments et à l'oscillographe.

Organisation générale d'une machine analogique. Une machine analogique se présente comme un assemblage de divers blocs ou organes de calcul, qui effectuent certaines opérations mathématiques avec les variables-machine. Le problème de la programmation des équations sur machine analogique se ramène à déterminer un mode d'assemblage des organes de calcul entre eux, dans le but d'obtenir un schéma électrique qui obéisse à la loi de mouvement (sous forme électrique) de l'équation à résoudre. De la sorte, le problème de la résolution de l'équation différentielle se réduit à enregistrer les variations dans le temps des tensions en différents points du schéma. Une fois déterminé le mode d'assemblage des blocs de la machine, il est possible de réaliser leur commutation électrique, c'est-à-dire de composer l'équation sur la machine et d'en obtenir la solution sous forme d'une tension en fonction du temps, la tension et le temps représentant respectivement, à l'échelle choisie, la variable de départ et la variable indépendante. Pour ce faire, on satisfait à des relations déterminées entre les variables initiales de l'équation et les variables-machine (tension). Ces relations trouvent leur expression dans les échelles de représentation des variables.

Les actions sur les variables-machine sont conduites simultanément et sans discontinuer sur tous les blocs de la machine.

L'élément fondamental d'une machine analogique est l'amplificateur opérationnel; il s'agit d'un amplificateur de courant continu à coefficient d'amplification élevé (cf. par exemple, fig. I-35), qui change le signe de la tension (à cette fin, il comporte en général trois étages) et est pourvu de circuit spécial de réaction $[z(p)_0]$ et de circuit d'entrée $[z(p)_1]$. Par notations $z(p)$, il convient ici d'entendre les résistances complexes des circuits correspondants, mises sous la forme d'opérateurs.

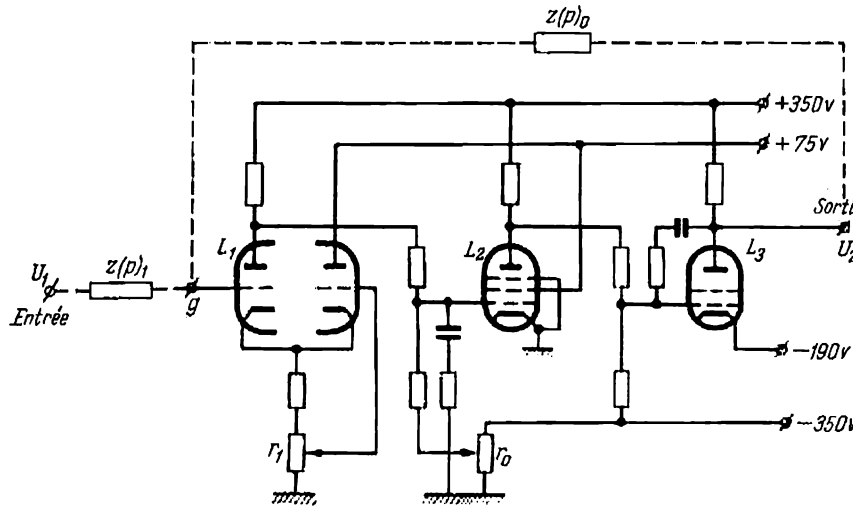


Fig. I-35. Schéma de principe d'un amplificateur de courant continu à trois étages:

$z(p)_0$ — résistance complexe du circuit de réaction; $z(p)_1$ — résistance complexe du circuit d'entrée de l'amplificateur opérationnel; L_1 — double triode du type 6N9S; L_2 — pentode du type 6J8; L_3 — tétrode à faisceaux dirigés du type 6P6S; U_1, U_2—tensions d'entrée et de sortie. La position du curseur sur la résistance r_1 est choisie de façon que la dérive de la tension de sortie soit minimale; la position du curseur sur la résistance r_0 est choisie de façon à réduire à zéro la tension de sortie (« mise à zéro »).

Dans le cas général, le type d'opération mathématique effectuée par l'amplificateur opérationnel est déterminé par le rapport $z(p)_0/z(p)_1$. Si les deux circuits sont réalisés en forme de résistances ohmiques (R_0 et R_1 respectivement), alors, d'après la première loi de Kirchhoff, on aura pour le point g:

$$U_2 = -U_1 \cdot \frac{R_0}{R_1}.$$

Un amplificateur opérationnel qui fonctionne dans un tel régime effectue la multiplication de la variable-machine par un coefficient constant.

En branchant trois résistances sur l'entrée de l'amplificateur, on obtiendra, d'après la première loi de Kirchhoff, une opération de sommation :

$$U = -\left(U_1 \frac{R_0}{R_1} + U_2 \frac{R_0}{R_2} + U_3 \frac{R_0}{R_3}\right),$$

où U est la tension de sortie. Le bloc qui réalise l'opération de sommation est appelé sommateur ou additionneur.

Si un condensateur C est inclus dans le circuit de réaction, l'amplificateur opérationnel effectue une intégration, opération fondamentale dans la résolution des équations différentielles (le bloc correspondant est appelé intégrateur) :

$$U_2 = -K \int_0^{\tau} U_1 \, d\tau,$$

où $K = 1/RC$; R est la résistance du circuit d'entrée.

Dans le tableau I-12 sont figurées les notations conventionnelles relatives aux blocs précédents ainsi qu'à d'autres blocs de calculateurs analogiques réalisant diverses opérations mathématiques.

La machine analogique « MN-7». La plus représentative des machines analogiques fabriquées en U.R.S.S. est la « MN-7 » (« Modèle Non linéaire-7 »). Cette machine comporte 16 amplificateurs opérationnels ; 6 d'entre eux peuvent être montés en circuit d'intégration, 2 en circuit de différentiation ; chacun des amplificateurs peut être monté en circuit de sommation, de multiplication de la variable par un coefficient constant ou d'inversion. La machine est munie d'un ensemble de quatre blocs de non-linéarité et possède un champ de composition pour les commutations de blocs correspondantes.

Toutes les variables sont représentées dans la machine par des tensions continues situées dans la gamme de ±100 V. Pour cette raison, le bloc de multiplication représenté dans le tableau I-12 comporte devant les facteurs, lorsqu'on fait une opération de multiplication, le coefficient 0,01. Comme les valeurs maximales des facteurs peuvent aller jusqu'à 100 V, multiplier par 0,01 permet de garantir que la valeur de la tension à la sortie ne dépassera pas 100 V. Le résultat de la résolution sur le calculateur est observé sur un oscillographe et, pour les processus évoluant lentement, suivant les aiguilles indicatrices des instruments. En outre, on peut, en cessant toute résolution, mesurer les grandeurs cherchées.

A l'aide du modèle « MN-7 », il est possible de résoudre les équations différentielles linéaires et non linéaires ordinaires jusqu'au sixième ordre inclus, ou bien un système de six équations du premier ordre. La construction de ce modèle permet de réunir en un circuit unique deux machines et plus, ce qui élève de façon correspondante l'ordre maximal des équations du processus à simuler.

Tableau I-12

Opérations effectuées par les blocs de calculateurs analogiques et notations conventionnelles des blocs

Organe de calcul	*Opération à effectuer*	*Notations conventionnelles*
Sommateur	$U_{sor} = -(a_1U_1 + a_2U_2 + \ldots + a_nU_n = -\sum_{i=1}^{n} a_i U_{ent.,i}$	
Bloc d'intégration (intégrateur)	$U_{sor} = -K\int_0^{\tau} U_{ent}\,d\tau + U_0$, où: $K = \frac{1}{RC}$; R-résistance; C-capacité du condensateur; U_0-condition initiale	
Intégrosommateur	$U_{sor} = U_0 - \sum_{i=1}^{n} K_i \int_0^{\tau} U_{ent.,i}\,d\tau$ $K_i = \frac{1}{R_iC}$	
Bloc de dérivation	$U_{sor} = -K\frac{dU_{ent}}{d\tau}$	
Bloc de coefficients constants (éléments d'échelle)	*Multiplication par un coefficient constant* α : $U_{sor} = -\alpha U_{ent}$	
Bloc d'inversion	*Changement de signe:* $U_{sor} = -U_{ent}$	
Potentiomètre	*Multiplication par un coefficient constant* α *sans changement de signe:* $U_{sor} = \alpha U_{ent}$ $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$	
Bloc de multiplication	$U_{sor} = 0{,}01 U_{ent.,1} \cdot U_{ent.,2}$	
Bloc fonctionnel	*Reproduction des relations non linéaires:* $U_{sor} = f(U_{ent})$	

Préparation de la composition des équations sur CA. Comme on l'a déjà dit, les données initiales, pour analyser le processus sur calculateur analogique, sont les équations différentielles décrivant le processus étudié. Pour composer les équations différentielles sur CA, il est nécessaire d'effectuer certaines opérations préparatoires:

1. Former le schéma fonctionnel de jonction des organes de calcul qui effectueront d'après l'équation à résoudre les opérations mathématiques sur les variables-machine.
2. Choisir les échelles de représentation des variables et du temps.
3. Calculer les paramètres du modèle d'après les coefficients des équations initiales et les valeurs choisies pour les échelles.
4. Définir les conditions initiales et les perturbations du modèle pour les grandeurs physiques qui représentent dans le CA les variables initiales du problème.

Le *schéma fonctionnel* de composition du problème sur calculateur se forme en ramenant les opérations mathématiques spécifiées dans les équations initiales à une série d'opérations pouvant être effectuées par le AC: intégration, sommation, inversion (changement de signe) et transformations fonctionnelles.

Chacune des équations examinées est résolu par rapport à la dérivée correspondante d'ordre le plus élevé, dérivée qui doit être intégrée par une chaîne d'intégrateurs branchés en série autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la solution cherchée à l'aide de cette chaîne.

A l'aide du bloc de sommation, on obtient la valeur réelle de la dérivée d'ordre le plus élevé, en se guidant d'après la structure de l'équation en question, qui est résolue par rapport à cette dérivée. Ce faisant, il faut garder présent à l'esprit le fait que le sommateur change le signe de la tension et que, par suite, la somme est multipliée par moins un. Après une intégration, les grandeurs résultantes sont elles aussi multipliées par moins un.

Voici des exemples de formation de schémas fonctionnels de résolution des équations différentielles.

Exemple I-5. Former le schéma fonctionnel de résolution de l'équation différentielle suivante avec les conditions initiales indiquées:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2}+x=0\,;\quad x(0)=a\,;\quad x'(0)=b.$$

On récrit cette équation en isolant la dérivée d'ordre le plus élevé:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2}=-x.$$

Le nombre d'intégrateurs est égal à l'ordre de l'équation à résoudre. Dans le cas présent, deux intégrateurs sont nécessaires. Pour former la dérivée d'ordre le plus élevé, il faut prendre, conformément à l'équation à résoudre, la valeur courante de la fonction cherchée avec le signe inverse; on utilise pour cela un bloc d'inversion (fig. I-36).

Exemple I-6. Former le schéma fonctionnel de résolution de l'équation différentielle non linéaire ci-dessous pour des conditions initiales connues:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2}+\sin\frac{dx}{d\tau}+x=F(\tau).$$

On récrit l'équation en isolant la dérivée d'ordre le plus élevé:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2}=F(\tau)-x-\sin\frac{dx}{d\tau}.$$

Il faut deux intégrateurs pour obtenir la fonction cherchée et un bloc fonctionnel pour obtenir sin $(dx/d\tau)$. Pour introduire l'action extérieure $F(\tau)$, on peut utiliser un générateur spécial ou bien reproduire cette grandeur à l'aide

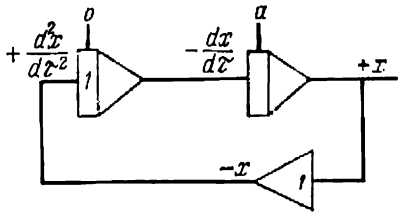


Fig. I-36. Bloc-schéma de résolution d'une équation (exemple I-5)

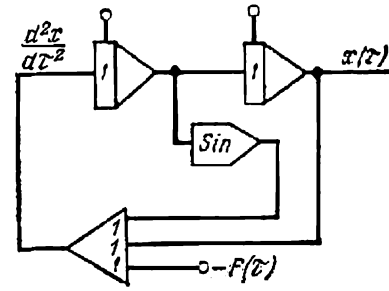


Fig. I-37. Bloc-schéma de résolution d'une équation (exemple I-6)

des organes de calcul de la machine. Un sommateur est nécessaire pour obtenir la somme des termes du second membre de l'équation. Le schéma fonctionnel est représenté fig. I-37.

Le choix des *échelles* de représentation des variables s'effectue sur la base des données réelles relatives au processus étudié, en respectant la condition que l'erreur sur la solution du problème soit minimale. On assure cette dernière condition en choisissant sur chaque organe de calcul la plus grande tension permise tout au cours de la résolution du problème.

Sur un calculateur analogique, c'est le temps qui est la variable indépendante de l'équation. L'échelle de temps est choisie en partant de l'énoncé du problème et de la nécessité pour le modèle de travailler dans les meilleures conditions possibles. On peut travailler sur CA avec l'échelle de temps réel ou avec une échelle de temps contracté ou dilaté.

Les grandeurs physiques qui s'introduisent dans le système d'équations différentielles sont toutes exprimées sous forme de tensions multipliées par un certain coefficient d'échelle. Si x est la variable indépendante et U_x sa représentation sur CA, on écrira, en introduisant un coefficient N_x de passage des variables initiales du problème aux variables-machine: $x = N_xU_x$.

Pour plus de commodité, on mesure souvent les variables de départ en unités relatives X avec pour limites de variation 0 et 1.

Il est rationnel, dans ce cas, de considérer la gamme de tensions de travail de la machine (de 0 à ± 100 V en général) comme étant la gamme de 0 à ± 1 en *unités-machine* (autrement dit, 100 V équivalent à 1 unité-machine). Alors, les coefficients d'échelle sont numériquement toujours égaux à 1, ce qui est très commode pour la détermination des coefficients de transmission des divers organes de calcul, et en particulier pour la résolution des équations différentielles non linéaires. Comme il n'est pas toujours possible d'indiquer dans la résolution des problèmes les bornes de variation d'un paramètre, les coefficients d'échelle sont précisés au cours de la résolution sur la machine.

Les étapes ultérieures de la résolution des problèmes de calcul et de simulation sur CA seront toutes explicitées par l'exemple suivant.

Exemple I-7. Supposons qu'une réaction complexe ait lieu à température constante dans un appareil à action périodique et que les vitesses des réactions simples correspondantes se conforment aux relations stœchiométriques:

$$A+B \xrightarrow{k_1} 2R, \qquad w_{r1}=k_1C_AC_B,$$

$$B+R \xrightarrow{k_2} 3S, \qquad w_{r2}=k_2C_BC_R,$$

où A, B sont les composants de départ; R, S les produits de réaction, w_{r1}, w_{r2} les vitesses des réactions; k_1, k_2 les constantes de vitesses des réactions; C_A, C_B, C_R les concentrations respectives des composants.

Ecrivons les équations différentielles pour chaque composant:

$$\frac{dC_A}{d\tau}=-k_1C_AC_B, \quad \frac{dC_B}{d\tau}=-k_1C_AC_B-k_2C_BC_R,$$

$$\frac{dC_R}{d\tau}=2k_1C_AC_B-k_2C_BC_R, \quad \frac{dC_S}{d\tau}=3k_2C_BC_R.$$

Transformons les variables des équations cinétiques en les exprimant par des tensions (τ_M est le temps-machine):

$$\frac{dU_A}{d\tau_M}=\alpha_1U_AU_B, \quad \frac{dU_B}{d\tau_M}=-\alpha_2U_AU_B-\alpha_3U_BU_R,$$

$$\frac{dU_R}{d\tau_M}=\alpha_4U_AU_B-\alpha_5U_BU_R, \quad \frac{dU_S}{d\tau_M}=\alpha_6U_BU_R,$$

où

$$\alpha_1=100k_1N_{C_B}N_\tau, \quad \alpha_2=100k_1N_{C_A}N_\tau,$$

$$\alpha_3=100k_2N_{C_R}N_\tau, \quad \alpha_4=2\cdot 100k_1\frac{1}{N_{C_R}}N_{C_A}N_{C_B}N_\tau,$$

où

$$\alpha_5=100k_2N_{C_B}N_\tau,$$

$$\alpha_6=3\cdot 100k_2\frac{1}{N_{C_S}}N_{C_B}N_{C_R}N_\tau.$$

Le schéma fonctionnel de composition du problème est donné fig. I-38. Pour $\tau_M = 0$, on prend les conditions initiales $U_A = U_{A,0}$; $U_B = U_{B,0}$ et $U_R = U_{R,0} = U_S = 0$.

Le problème consiste à choisir les proportions des composants A et B et des constantes de vitesses des réactions de façon à obtenir la sortie maximale de produit R. En changeant la concentration initiale du composant B par la donnée d'une série de valeurs de $U_{B,0}$, c'est-à-dire en faisant varier la tension qui fournit les conditions initiales, nous obtiendrons les concentrations du produit de réaction désiré en fonction de C_B. Les valeurs de C_R sont notées sur voltmètre.

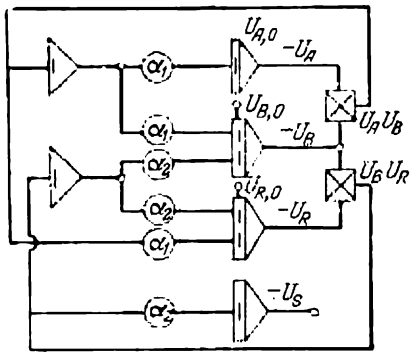


Fig. I-38. Schéma fonctionnel de composition d'un problème (exemple I-7).

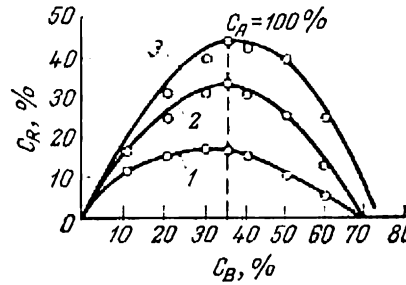


Fig. I-39. Courbes de sortie du produit R obtenues sur calculateur analogique:
1 — $k_1/k_2 = 0{,}5$; 2 — $k_1/k_2 = 1$; 3 — $k_1/k_2 = 2$.

La fig. I-39 indique les courbes de sortie du produit R pour trois rapports des constantes de vitesses des réactions. Ces différents rapports k_1/k_2 sont obtenus par composition de résistances fixes ou variables qu'il est aisé de commuter sur le champ de composition de la machine. La fig. I-39 met en évidence pour $C_B = 35$ % un maximum de C_R, qui se conserve indépendamment du rapport k_1/k_2. Par conséquent, les conditions optimales de conduite de la réaction, en ce qui concerne le produit R, sont obtenues en choisissant les concentrations $C_A = 100$ % et $C_B = 35$ %.

Calculateurs numériques (CN)

On peut dire d'un calculateur numérique que c'est un dispositif destiné à accomplir une série d'opérations arithmétiques et logiques. L'utilisation de tels calculateurs à la résolution de problèmes divers se fonde sur cette constatation que tout processus de calcul peut être lui aussi représenté sous la forme d'une suite d'opérations élémentaires. En résolvant les problèmes à la main, l'homme se guide précisément sur l'ordre dans lequel il est nécessaire d'accomplir ces actions élémentaires, sachant qu'un changement dans la succession des opérations effectuées conduira à un résultat incorrect. Il est clair que si l'on donne de telle ou telle manière à un calculateur, sous forme d'instructions particulières, le mode et l'ordre de traitement de l'information, ce calculateur sera en mesure de résoudre bien plus vite que l'homme le même problème. Dans la résolution des problèmes sur CN, l'ordre d'exécution des opérations successives

est donné par un p r o g r a m m e, le genre de l'information traitée étant indiqué dans les d o n n é e s i n i t i a l e s.

Dans les calculateurs numériques, à la différence des machines analogiques, le programme et les données initiales se présentent de façon discrète, c'est-à-dire sous forme de nombres. En entrant dans la machine, l'information numérique se transforme en successions d'impulsions électriques sur lesquelles s'effectue par la suite l'ensemble des opérations. Les calculateurs numériques, en règle générale, n'opèrent pas avec des nombres écrits dans le système décimal. On utilise habituellement, pour figurer les nombres dans le calculateur, le système de numération binaire, dans lequel tous les nombres se présentent sous la forme de combinaisons des chiffres 0 et 1. Si même l'information numérique est introduite dans la machine en code décimal, elle est convertie ultérieurement en binaire. Le code binaire s'est répandu dans la construction des CN pour cette seule raison que sa réalisation technique est simple.

Un CN peut remplir une série d'opérations, c'est-à-dire d'i n s t r u c t i o n s sur le traitement de l'information numérique. L'ensemble des instructions que peut remplir le calculateur constitue son système d'instructions. Toutefois, pour que le CN commence les calculs, il faut lui communiquer le programme et les données initiales. Le programme et l'information numérique sont généralement présentés au calculateur séparément, ce qui permet d'utiliser le même programme pour résoudre un problème avec différentes données initiales. Le programme et les données initiales sont relevés sur un porteur matériel (bande de papier perforée ou cartes perforées), sous forme d'une série de perforations correspondant, par exemple, au code télégraphique international. Ils sont alors introduits dans le calculateur, après quoi sont remplies les instructions du programme, qui communiquent au CN la façon d'exécuter les calculs nécessaires dans son langage d'opérations. Ayant achevé ces calculs, le CN sort sous la forme spécifiée les résultats sur l'une des imprimantes.

L'efficacité de l'utilisation d'un calculateur numérique à la résolution d'un problème est conditionnée avant tout par la vitesse avec laquelle il peut effectuer les opérations que son système comporte et par les dimensions des massifs de nombres qui peuvent y être traités simultanément. Pour cette raison, on utilise pour caractériser la puissance des calculateurs des grandeurs telles que la rapidité de fonctionnement et le volume ou la capacité de la mémoire. La r a p i d i t é d e f o n c t i o n n e m e n t du calculateur est caractérisée par le nombre d'opérations distinctes effectuées en une seconde, et le v o l u m e d e l a m é m o i r e par le nombre de cellules affectées au stockage du programme et des données initiales. Chaque cellule (unité de mémoire) ne peut garder qu'un seul nombre ou un seul code de longueur déterminée. Les calculateurs modernes sont capables d'effectuer un million et plus d'opérations à la seconde et ont un volume de mémoire pratiquement illimité.

Tous les calculateurs numériques se subdivisent en deux types:

les calculateurs universels et les calculateurs spécialisés. Les *calculateurs universels* sont destinés à la résolution d'une large classe de problèmes et disposent normalement d'un système d'instructions développé et d'un grand volume de mémoire. Les *calculateurs spécialisés* sont destinés à la résolution d'une classe restreinte de problèmes et sont utilisés dans des conditions concrètes, technologiques ou autres.

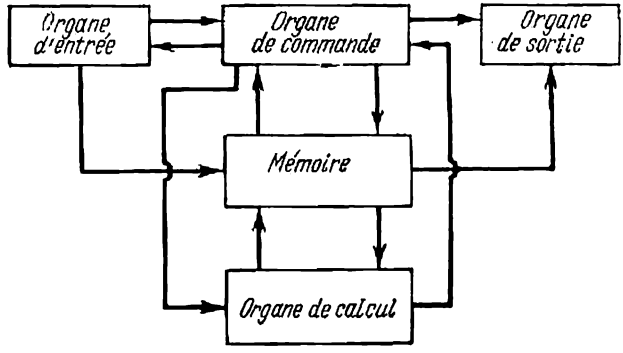


Fig. I-40. Bloc-schéma d'un calculateur numérique

Indépendamment de ses caractéristiques d'emploi et de son utilisation effective, la structure d'un calculateur peut être représentée sous la forme d'un bloc-schéma (fig. I-40) et comprend les blocs ou organes suivants: mémoire; organe d'entrée; organe de sortie; organe de calcul; organe de commande. On donne ci-dessous une brève description de chacun de ces dispositifs.

Mémoire. La mémoire est destinée au stockage du programme et des données initiales et intermédiaires. Au cours de la résolution du problème, tout code inscrit en mémoire peut être transmis à n'importe lequel des autres organes du calculateur tout en gardant son ancienne place. Le volume d'une mémoire est défini par le nombre de ses cellules. Chaque cellule est caractérisée par son nombre de chiffres, ou bits, qui détermine enfin la précision de la représentation des nombres dans la machine.

La caractéristique la plus importante d'une mémoire est le temps d'accès à un mot d'information (on entend par « mot» un nombre ou une instruction, et par t e m p s d'a c c è s le temps nécessaire pour rechercher dans le massif global des mots celui auquel on s'adresse et le transmettre à un autre organe du calculateur). La valeur du temps d'accès définit un critère du calculateur, à savoir sa vitesse de fonctionnement: en effet, lors de l'exécution du programme, les instructions, aussi bien que les nombres, sont choisies dans la mémoire du calculateur.

La réalisation technique des mémoires à accès rapide se heurte

habituellement à certaines difficultés, comme par exemple la limitation de la longueur des mots dans le calculateur. C'est pourquoi l'on utilise généralement dans les calculateurs modernes deux types de mémoires: les mémoires opérationnelles (MO) et les mémoires lentes (ML).

Les MO se caractérisent par leur accès rapide et sont constamment utilisées au cours des calculs. Leur capacité est au plus de l'ordre de quelques milliers d'unités d'information. Les ML, au contraire, ont un temps d'accès notable, mais sont d'un volume pratiquement illimité.

La différence prononcée qui existe entre les caractéristiques de la mémoire opérationnelle et de la mémoire lente provient de ce que leurs constructions sont elles-mêmes réalisées différemment. Pour la fabrication de la mémoire opérationnelle, le matériel le plus répandu est constitué par les éléments magnétiques, qui admettent des vitesses élevées de renversement d'aimantation. Les noyaux magnétiques ont deux états stables: l'aimantation positive (conservation de l'unité) et l'aimantation négative (conservation du zéro). Le passage d'un état à l'autre se fait sous l'action d'un courant égal au courant de saturation du noyau. La construction d'une cellule de la mémoire opérationnelle est exécutée de la façon suivante. Le groupe de noyaux correspondant à un mot d'information est pénétré par des fils parcourus par le courant d'enregistrement ou de lecture. De plus, chaque noyau a des fils d'enregistrement et de lecture. Si l'on injecte dans les noyaux, par exemple, un courant égal au courant de saturation d'un noyau, celui-ci, changeant d'aimantation, passera d'un état à l'autre et enregistrera le zéro ou l'unité s'il y passe une impulsion d'enregistrement. On peut organiser de façon analogue la lecture de l'information en envoyant, par exemple, un courant d'enregistrement du zéro. Si le noyau se trouve dans l'état « zéro », il ne renversera pas son aimantation, et aucune force électromotrice ne sera induite en conséquence dans le fil de lecture; par contre, s'il est dans l'état « 1 », une force électromotrice prendra naissance.

Les mémoires lentes ont pour porteur d'information soit des bandes magnétiques (mécanismes dérouleurs de bandes), soit un vernis ferromagnétique déposé sur la surface d'un disque en rotation (tambours magnétiques). Dans les deux cas, on monte près de la surface du porteur des têtes d'enregistrement et de lecture, lesquelles ou bien induisent une force électromotrice sur la surface du porteur, ou bien suppriment la f.é.m. induite. Le temps d'accès de tels dispositifs est déterminé par la vitesse de déplacement du porteur relativement aux têtes d'enregistrement et de lecture; elle varie dans des limites allant de quelques dizaines de millisecondes à plusieurs secondes.

On assiste au cours du processus de résolution d'un problème à un échange continuel d'information entre MO et ML, échange qui est le plus souvent réalisé par massifs entiers de nombres.

Organe d'entrée. L'organe d'entrée est destiné à introduire dans la mémoire du calculateur les programmes et l'information numérique. Cette introduction est généralement effectuée à l'aide d'appareils électromécaniques dont la vitesse de fonctionnement est inférieure de quelques ordres de grandeur à celle des autres dispositifs électroniques du calculateur. Il existe suivant la classe du calculateur deux types largement répandus d'organes d'entrée : les organes *autonomes* et les organes *synchrones*. Les organes d'entrée autonomes fonctionnent indépendamment des autres organes du calculateur et ont généralement leur propre mémoire. En entrant, l'information se répartit dans cette mémoire, et le calculateur peut accomplir pendant ce temps d'autres actions. Il peut, lorsque c'est nécessaire, choisir dans cette mémoire l'information dont il a besoin et continuer les calculs. Au contraire, si l'organe d'entrée fonctionne en synchronisme avec le calculateur, celui-ci, au cours d'une introduction, ne peut effectuer d'autre opération que cette introduction elle-même.

L'information étant présentée aux dispositifs d'entrée sous forme d'une série de cartes perforées ou de perforations sur bande, ceux-ci, indépendamment de leur mode d'organisation, doivent assimiler cette information et la transformer en une suite d'impulsions. Si l'information introduite est numérique, l'organe d'entrée la traduit du code décimal en code-machine. Le processus de traduction des nombres d'un système de numération à l'autre est parfois effectué par des programmes composés à l'avance.

Organe de sortie. L'organe de sortie est destiné à extraire les résultats intermédiaires et finaux du calcul sous une forme qui soit commode pour une utilisation ultérieure. Suivant le type de l'appareil de sortie, l'information peut être recueillie sous forme de codes binaires ou décimaux, de tableaux ou de graphiques. La sortie est assumée par des dispositifs électromécaniques dont la vitesse est nettement inférieure à la vitesse de fonctionnement du calculateur. C'est pourquoi, tout comme les organes d'entrée, ils sont réalisés dans les calculateurs modernes en tant qu'organes soit autonomes, soit synchrones.

Organe de calcul. Dans un calculateur, toutes les opérations possibles sur les nombres sont effectuées dans l'organe de calcul. Ce dernier comporte divers blocs pour l'exécution des différentes opérations (par exemple, addition — soustraction, multiplication — division). Pour conserver les nombres au cours de l'exécution des opérations, l'organe de calcul possède ses mémoires propres ; celles-ci, en forme de registres spéciaux, sont affectées chacune au stockage d'un seul nombre. Les registres d'un organe de calcul sont généralement peu nombreux ; leur nombre habituel n'excède pas 3 à 5, et leur contenu est indicé sur le pupitre de commande.

Un cycle complet de fonctionnement de l'organe de calcul comprend les étapes suivantes : a) appel dans les registres de l'informa-

tion mise en mémoire ; b) exécution de l'opération ; c) transmission du résultat à la mémoire.

Organe de commande. L'organe de commande du calculateur permet d'automatiser les processus numériques conformément au programme de résolution du problème. Celui-ci se présente comme un ensemble déterminé d'instructions dont l'ordre d'exécution est établi en écrivant l'algorithme des calculs. En concordance avec le programme donné, l'organe de commande règle les différents organes du calculateur sur l'exécution de la suite d'instructions indiquée. En arrivant dans l'organe de commande, l'instruction est déchiffrée, et les séries d'impulsions correspondantes sont délivrées aux autres organes du calculateur. S'il s'agit, par exemple, d'une instruction arithmétique, l'organe de commande pourvoira à la sélection des opérandes dans la mémoire, réglera l'organe de calcul sur l'exécution de l'opération indiquée et assurera l'envoi du résultat à l'adresse spécifiée.

Programmation. Les calculateurs numériques sont capables d'exécuter certaines opérations, dont le nombre est fixé par leur système d'instructions. Les calculs compliqués doivent donc être divisés en une suite d'opérations propres au calculateur donné. On appelle *programmation* la procédure qui consiste à réduire le problème à une telle forme et à écrire la série des instructions suivant lesquelles le calculateur effectuera les différentes actions nécessaires à l'obtention de la solution ; la suite de ces instructions est appelée programme.

On distingue deux types de programmation : la programmation manuelle et la programmation automatique.

Le principe de la programmation manuelle consiste à inscrire directement dans le système d'instructions du calculateur considéré toute la suite des actions qui sont à accomplir pour obtenir le résultat final ; de ce fait, un programme élaboré pour un calculateur ne peut être réalisé sur un autre si leurs systèmes d'instructions diffèrent. En programmation manuelle, le programme est élaboré au niveau des différentes instructions. Le problème initial est présenté de façon telle que sa solution puisse être obtenue à l'aide du système d'instructions du calculateur dont on dispose. Si le système d'instructions, par exemple, ne contient pas d'opération pour calculer certaine fonction trigonométrique, le programme doit remplacer cette opération par une suite d'opérations d'addition, de soustraction, de multiplication. Il en résulte que la programmation manuelle est si spécifique qu'un programmeur travaillant sur une classe de calculateurs ne peut élaborer un programme pour un autre calculateur sans un supplément d'efforts pour assimiler le nouveau système d'instructions.

Dans la composition des programmes, les différentes instructions sont généralement rangées par numéros d'ordre et s'exécutent dans

ce même ordre. Toutefois, l'ordre d'exécution des instructions peut être enfreint si le programme utilise des *instructions de transfert d'exécution.* Celles-ci peuvent être de deux types: transfert conditionnel et inconditionnel. L'instruction de transfert conditionnel désigne une instruction concrète, qui doit être exécutée à la place de celle qui suit dans l'ordre des instructions si et seulement si une certaine condition est remplie: par exemple, si et seulement si un nombre contenu dans une cellule donnée est plus grand que le nombre situé dans le registre de l'organe de calcul. Les instructions de transfert d'exécution inconditionnel modifient la succession indiquée pour les calculs sans poser aucune condition. Ces instructions sont utilisées pour effectuer des calculs cycliques, où il faut répéter plusieurs fois une suite d'instructions en fonction des résultats des calculs intermédiaires, et pour organiser des processus numériques ramifiés où, suivant les résultats des calculs intermédiaires, il faut faire le calcul, par exemple, selon des formules différentes.

En programmation manuelle, la probabilité de faire une erreur en écrivant les diverses instructions est très élevée. En effet, les instructions ne se distinguent que par leurs codes numériques; or, elles peuvent se compter par dizaines et par centaines dans le programme. Par suite, pour rendre la programmation plus commode, certaines parties du programme qui se rencontrent fréquemment dans la résolution de différents problèmes sont programmées en général une fois pour toutes et logées dans la mémoire. Ces parties du programme portent le nom de programmes standard. On peut citer comme exemples de programmes standard les programmes de calcul des fonctions élémentaires et les programmes de résolution des problèmes types de l'analyse numérique. Les programmes standard sont rassemblés dans une bibliothèque de programmes standard et constituent pour n'importe quel calculateur numérique un soutien précieux. Ces programmes peuvent être inclus en cas de besoin dans un programme donné, évitant ainsi les dépenses supplémentaires qui seraient liées à leur élaboration.

La programmation en instructions-machine est d'une étude relativement difficile: elle oblige à étudier le système d'instructions du calculateur, à retenir les codes des opérations, et fournit un programme qui n'a rien de commun avec l'écriture mathématique du problème. En outre, un programme composé manuellement est difficile à mettre en accord avec le calculateur; autrement dit, il est rare qu'on réussisse à le composer sans faire d'erreurs.

Pour cette raison, on a accordé une grande attention, ces derniers temps, aux questions d'*automatisation de la programmation.* Celle-ci consiste à mettre au point, pour écrire les algorithmes de résolution, des langages spéciaux, qui sont intelligibles à l'homme et au calculateur. L'algorithme du problème, écrit au moyen de formules algébriques et de mots du langage ordinaire, est porté sur bande perforée et introduit dans la mémoire du calculateur. Celui-ci prend en charge

tout le travail concernant le choix de la suite d'instructions requise et la mise bout à bout des différentes parties du programme. Il compose le programme, le mémorise en cas de besoin pour des utilisations ultérieures et résout le problème.

Les avantages de la programmation automatique résident dans la facilité avec laquelle elle peut être assimilée. L'écriture du code d'un langage de programmation automatique, du point de vue de sa complexité, est voisine de l'écriture des formules mathématiques habituelles. On choisit ce code de façon qu'il puisse être employé sur n'importe quel calculateur indépendamment du système d'instructions; comme il diffère des instructions du calculateur, on utilise pour le composer en langage-machine des programmes-translateurs spéciaux placés à l'avance dans la mémoire du calculateur.

A l'heure actuelle, parmi les langages de programmation automatique employés pour résoudre les problèmes mathématiques, c'est l'ALGOL et le FORTRAN qui ont reçu la plus large diffusion. Ces langages sont adoptés communément et sont utilisés non seulement comme procédés de programmation, mais encore comme moyen d'échange des algorithmes entre différents programmateurs.

Ordre de résolution des problèmes sur CN. Le processus de résolution d'un problème sur calculateur numérique se compose de plusieurs étapes mutuellement liées:

1. Elaboration de la description mathématique du processus.
2. Choix de la méthode numérique de résolution (évaluation de la précision, de la dépense en temps-machine) et composition de l'algorithme.
3. Elaboration et correction du programme.
4. Résolution.

Dans le complexe formé par l'ensemble des problèmes d'étude numérique d'une production concrète, c'est l'étape de l'élaboration d'une description mathématique du processus qui est la plus compliquée et la plus importante. L'élaboration d'une description mathématique adéquate au processus réel dépend avant tout du point jusqu'où a été poussée l'étude de ce processus. D'autre part, il convient de considérer qu'une description mathématique, lorsqu'elle devient excessivement complexe et détaillée, peut entraîner de sérieuses difficultés de calcul, qui rendent impossible la résolution du problème étudié même si l'on dispose de calculateurs puissants. C'est pourquoi, à l'étape de l'élaboration de la description mathématique, il faut toujours avoir une idée claire des problèmes numériques qui sont liés à la résolution des équations utilisées. Si l'on résout une telle question pour la première fois, sans qu'il soit possible de se servir d'une expérience acquise dans la résolution de questions analogues, l'étape suivante est alors celle du choix de la méthode numérique et de la composition de l'algorithme.

Le choix de la méthode numérique est lié à son tour au caractère du problème à résoudre et est souvent dicté par les possibilités du

calculateur dont on dispose. Par exemple, on ne peut pas résoudre un système d'équations linéaires d'ordre cent par des méthodes directes sur un petit calculateur, du fait que la matrice des coefficients de ce système peut ne pas trouver place dans la mémoire ou qu'il est impossible d'obtenir une bonne précision. Ainsi donc, la discussion sur la possibilité de résoudre sur CN un problème mathématique nécessite de connaître en détail les méthodes numériques de résolution. D'autre part, le problème mathématique, dans sa formulation concrète, est le reflet de la nature physique du processus en cours, avec les particularités et les restrictions qui lui sont propres. Tenir compte de ces particularités lors de la composition de l'algorithme de résolution permet souvent de simplifier grandement la procédure numérique sans limiter, pour les processus d'un type donné, la généralité de la solution. Par exemple, si l'on sait que cette solution se situe dans l'ensemble des nombres réels, on exclura de la discussion les solutions complexes à l'aide d'opérations logiques.

Après que l'on ait choisi telle ou telle méthode numérique de résolution du problème, il est utile d'élaborer une description de la suite des opérations numériques qui conduiront au résultat final. A cette fin, il est commode de recourir à la représentation de cette suite sous la forme d'un organigramme. La suite d'opérations dont l'exécution dans l'ordre indiqué aboutit à la solution du problème porte le nom d'*algorithme de résolution du problème*.

L'élaboration de l'algorithme de résolution est directement suivie de l'étape de l'écriture du programme et de sa correction. Suivant le degré d'automatisation de la programmation, le programme peut être composé ou bien dans le langage du système d'instructions du calculateur considéré, ou bien à l'aide des symboles d'un langage de programmation. La composition du programme dans un langage de programmation s'effectue bien plus vite et avec un nombre d'erreurs moindre, dans la mesure où on a la possibilité d'inscrire tout un groupe d'opérations avec un seul symbole. En règle générale, toutefois, un programme composé automatiquement travaille plus lentement qu'un programme composé à la main, ce qu'il convient de prendre en considération lorsque la vitesse du calculateur est relativement peu élevée. Si le programme est composé en instructions-machine, il commence tout de suite à être exécuté après son introduction dans la mémoire du calculateur, tandis qu'un programme écrit avec les symboles d'un langage de programmation automatique doit normalement être traduit, avant d'être exécuté, en code-machine, c'est-à-dire en programme de travail.

Avant d'aborder la résolution du problème, il est indispensable de s'assurer que le programme est composé correctement et qu'aucune sorte d'erreur ne s'y est glissée au cours de sa préparation. On peut vérifier que le programme fonctionne correctement en comparant les résultats intermédiaires et finaux du calcul sur CN avec ceux de calcul à la main d'une variante corrigée du problème. Il peut s'avérer

que le problème soit trop complexe pour être résolu à la main. Alors, on peut apprécier la correction de son fonctionnement en partant de la vraisemblance physique des résultats obtenus, intermédiaires et finaux. Suivant le caractère des erreurs commises dans le programme, on peut avoir à répéter tout le processus de résolution à partir de la première étape ou de toute autre étape. Après avoir établi que le programme travaille correctement, on en effectue la résolution pour diverses variantes des données initiales.

Avantages comparés des différents calculateurs. Les calculateurs numériques ont l'avantage de la précision élevée des calculs et de la grande vitesse d'exécution des opérations (de quelques milliers à des centaines de milliers par seconde), ce qui permet d'effectuer dans les plus brefs délais un volume de travail dont l'accomplissement nécessiterait de nombreux mois de calculs de la part de tout un groupe de personnes.

Les CN sont d'un emploi particulièrement fréquent dans la résolution des problèmes qui demandent d'appliquer les méthodes d'approximations successives. Ils constituent un mode de conception et de gestion optimales des grands systèmes, y compris pour la simulation de grands systèmes qui sont inaccessibles à l'analyse et à la simulation sur calculateur analogique [23-26]. Enfin, ils sont utilisés dans l'analyse statistique des données sur les productions existantes, pour définir les caractéristiques de leur commande et les études ultérieures d'optimisation. Le schéma de classification des calculateurs numériques est représenté fig. I-41.

Le coût d'un CN peut être considéré en première approximation comme une fonction linéaire de la précision. Dans les CA, la précision de la résolution est déterminée par celle de la fabrication des divers éléments du schéma et par leur stabilité. On n'observe pas ici de relation linéaire entre coût et précision.

Outre leur précision élevée, les calculateurs numériques sont d'une grande souplesse et disposent dans l'ensemble de possibilités plus larges. Il est inutile de fabriquer des machines analogiques à éléments de précision pour une précision de la résolution supérieure à 0,01 %.

Il convient de noter qu'on ne saurait donner la préférence à tel ou tel type de calculateur qu'après avoir soigneusement analysé les possibilités des différentes machines relativement au problème étudié.

BIBLIOGRAPHIE

1. Wiener N., La cybernétique.
2. Красовский А., Поспелов Г., Основы автоматики и технической кибернетики [Eléments d'automatique et de cybernétique technique], Госэнергоиздат, 1962.
3. Якубайтис Э., Основы технической кибернетики [Eléments de cybernétique technique], Изд. АН Латв. ССР, 1962.
4. Good G. H., Mackol R. E., Technique des systèmes. Introduction à l'élaboration des grands systèmes.

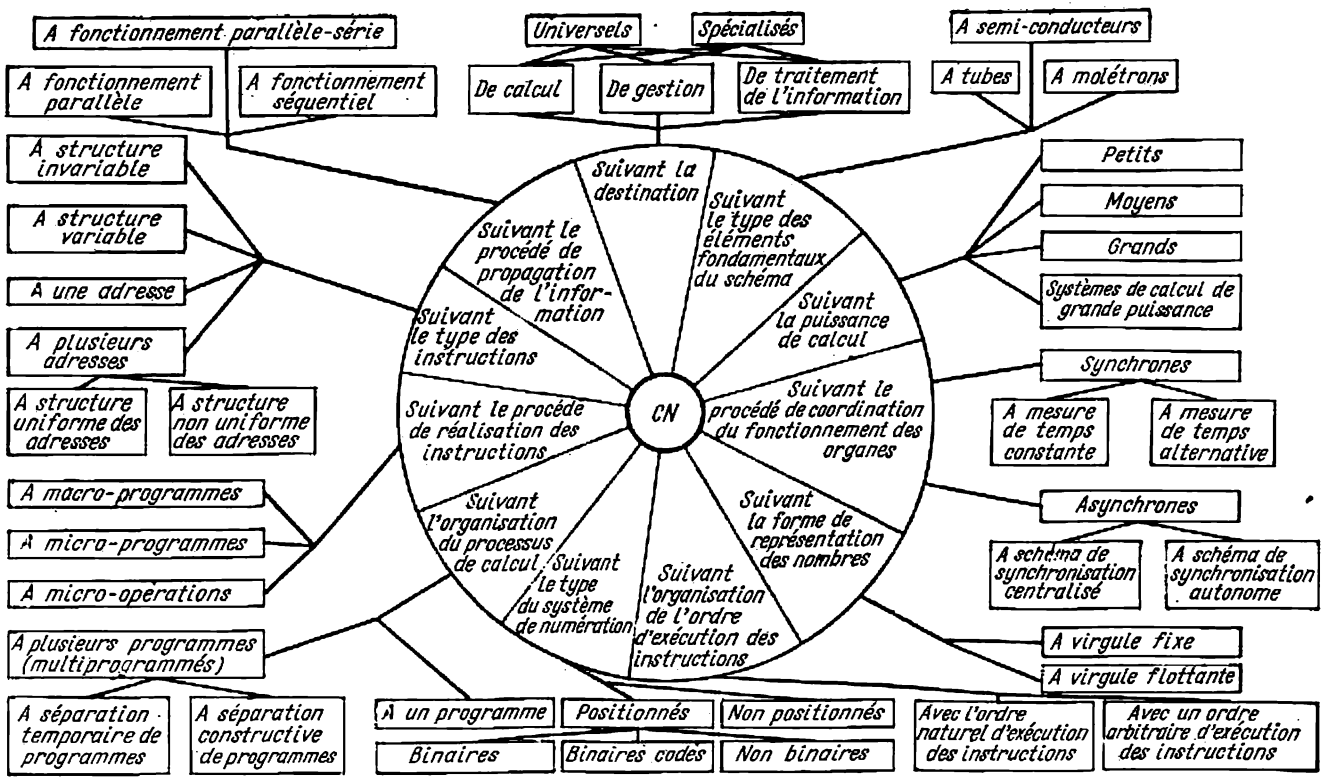


Fig. I-41. Schéma de classification des calculateurs numériques

5. Bir S., Кибернетика и управление производством [Cybernétique et gestion de la production], Физматиздат, 1965.
6. Ивахненко А., Техническая кибернетика [Cybernétique technique], Изд. Техн. литературы, УССР, 1959.
7. Кафаров В., Хим. пром. [Revue Industrie chimique], № 4, 53 (1966); Кафаров В., Плютто В., Перов В., Хим. пром. [Revue Industrie chimique], № 3 (1964).
8. Shannon C., Travaux sur la théorie de l'information et la cybernétique.
9. Капелович А., Инженерные методы расчета при выборе автоматических регуляторов [L'ingénieur et le choix des régulateurs automatiques : méthodes de calcul], Металлургиздат, 1960.
10. Перов В., Основы теории автоматического регулирования химико-технологических процессов [Fondements de la théorie du contrôle automatique des processus de la technologie chimique], Изд. « Химия », 1970.
11. Сычевский Ю., Кафаров В., Измерительная техника [Technique des mesures], № 2, 5 (1965).
12. Темников Ф., Теория отсчетных адаптаций [Théorie des adaptations à comptage], Труды МЭИ, Проблемы центротехники, вып. 62, МЭИ, 1963.
13. Айзерман М., Логика, автоматы, алгоритмы [Logique, automates, algorithmes], Физматгиз, 1965.
14. Поспелов Д., Функция алгебры логики. Синтез и анализ схем, работа которых не зависит от времени [La fonction de l'algèbre de la logique. Synthèse et analyse des schémas dont le fonctionnement est indépendant du temps], ч. II, МЭИ, 1960.
15. Berkeley E., Logique symbolique et machines pensantes.
16. Труды I конгресса ИФАК [Travaux du I Congrès international de l'IFAC], Изд. « Наука », 1961.
17. Ермоленко Б., Кафаров В., Лакокрасочные материалы и их применение [Peintures et vernis et leur emploi], № 3, 61 (1969); ТОХТ, 3, № 6, 903 (1969).
18. Коган Б., Электронные моделирующие устройства и их применение для исследования систем автоматического регулирования [Les simulateurs électroniques et leur emploi dans l'étude des systèmes de commande automatique], Госэнергоиздат, 1963.
19. Малиев Ю., Электронные математические машины [Les calculateurs électroniques], Книжн. изд., Куйбышев, 1963.
20. Levine L., Methodes for solving engineering problemes using analog computers. McGraw-Hill, N.Y., 1964.
21. Кафаров В., Луценко В., Ж. ВХО Менделеева, 10, № 2 (1965). Труды МХТИ (Москва), вып. 51, 61 (1966).
22. Луценко В., Финякин Л., Аналоговые вычислительные машины в химии и химической технологии [Les calculateurs analogiques en chimie et en technologie chimique], Изд. « Химия », 1969.
23. Ветохин В., Бояринов А., Кафаров В., Основы вычислительной техники и программирования для инженеров-химиков [Eléments de technique des calculs et de programmation pour les ingénieurs chimistes], изд. МХТИ, Москва, 1971.
24. Китов А., Криницкий Н., Электронные вычислительные машины [Les calculateurs électroniques], Изд. « Наука », 1965.
25. Лоскутов В., Управляющие математические машины [Les machines mathématiques de commande], Машгиз, 1962.
26. Данильченко И., Цифровая вычислительная машина [Calculateurs numériques], ЭСТ, Автоматизация производства и промышленная электроника, т 4, Изд. «Советская энциклопедия», 1965, стр. 293.

CHAPITRE II

UTILISATION DES METHODES DE LA CYBERNETIQUE DANS L'ANALYSE DES PROCESSUS DE LA TECHNOLOGIE CHIMIQUE

1. Etablissement de la structure des modèles mathématiques de processus

Fonctions de distribution. A tout processus de la technologie chimique comportant un déplacement de liquides et de gaz correspond un modèle mathématique dont la structure, déterminée avant tout par des paramètres hydrodynamiques, se manifeste par le caractère de la distribution du temps de séjour des particules de courant dans le système considéré.

Ce caractère de la distribution obéit à des lois statistiques et peut être trouvé d'après la forme d'un signal qui passe à travers le système. On utilise comme signal l'introduction d'une substance (indicateur) dans le système sous la forme d'une perturbation en échelon, en impulsion ou harmonique (cf. ci-dessus).

Lorsqu'on exerce une perturbation en impulsion (C-courbe), la *fonction de distribution* statistique de l'indicateur s'écrit sous la forme

$$C = \int_0^\infty \tau C(\tau)\, d\tau. \qquad \text{(II,1)}$$

La fonction de distribution du temps de séjour $C(\tau)$ caractérise dans le courant sortant la fraction de l'indicateur qui s'est trouvée dans le système pendant une durée inférieure à τ.

Le temps moyen de séjour $\bar{\tau}$ est défini à partir de la relation

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^\infty \tau C(\tau)\, d\tau}{\int_0^\infty C(\tau)\, d\tau} \approx \frac{\sum \tau c}{\sum c}. \qquad \text{(II,2)}$$

On représente la fonction de distribution $C(\tau)$ sous la forme:

$$C(\tau) = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c}{c_0} = \frac{c}{\sum c \Delta\tau}\, s^{-1}, \qquad \text{(II,3)}$$

où $\Delta\tau$ est l'intervalle de sélection des essais.

Le temps de séjour adimensionné est

$$\theta = \frac{\tau}{\bar{\tau}}. \qquad \text{(II,4)}$$

Pour un temps moyen de séjour connu, on peut caractériser la C-courbe par l'équation

$$C = \frac{c}{c_0} = \tau C(\tau), \tag{II,5}$$

où c_0 est la concentration initiale à l'entrée.

La v a r i a n c e, qui exprime dans une distribution continue la dispersion d'une grandeur donnée autour de sa valeur moyenne pour un nombre fini de points équidistants (intervalles de sélection des essais égaux), est définie par la formule:

$$\sigma_\tau^2 = \frac{\sum x_i^2 f(x_i)}{\sum f(x_i)} - \left[\frac{\sum x_i f(x_i)}{\sum f(x_i)}\right]^2. \tag{II,6}$$

Pour une variance en unités de temps (σ_τ^2, s^2), on aura:

$$\sum f(x_i) = \sum c_i, \quad \sum x_i f(x_i) = \sum \tau_i c_i,$$
$$\sum x_i^2 f(x_i) = \sum \tau_i^2 c_i. \tag{II,7}$$

Pour une variance en unités de temps adimensionnelles, nous obtiendrons:

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_\tau^2}{(\bar{\tau})^2}. \tag{II,8}$$

Pour une C-distribution en temps adimensionnel θ, nous trouverons:

$$\sigma^2 = \frac{\sum \theta^2 C}{\sum c} - 1 = \sum \theta^2 C \Delta\theta - 1. \tag{II,9}$$

La liaison entre les fonctions de distribution pour des perturbations en échelon et en impulsion est donnée par les relations

$$F = \int_0^\theta C\, d\theta, \quad C = \frac{dF}{d\theta}. \tag{II,10}$$

La quantité $C(\tau)\, d\tau$ caractérise la fraction de substance contenue dans un courant sortant dont l'âge est compris entre τ et $\tau + d\tau$; par suite, en multipliant cette quantité par la concentration c_A de substance qui reste dans l'élément de courant dont l'âge est $\tau + d\tau$, on peut déterminer la concentration moyenne c_A de la substance qui abandonne l'appareil réel:

$$\overline{c_A} = \int_{\tau=0}^{\tau=\infty} c_A C(\tau)\, d\tau. \tag{II,11}$$

Le calcul suivant les relations données plus haut de la distribution du temps de séjour des particules de courant repose sur la notion statistique de *moments* et est lié à la distribution de la densité de probabilité. Le moment d'ordre zéro de la distribution de densité

de probabilité est égal à un. Le moment d'ordre un est l'espérance mathématique et mesure la position. Le moment d'ordre deux est la variance et mesure la dispersion. Le moment d'ordre trois caractérise le déséquilibre ou l'asymétrie de la distribution. Le moment d'ordre quatre caractérise l'acuité des sommets ou la vitesse des pentes.

En théorie, les moments se calculent de 0 à ∞ d'après les équations

$$\left.\begin{aligned} M_0 &= \int_0^\infty C(\tau)\,d\tau \\ M_1 &= \frac{\int_0^\infty \tau C(\tau)\,d\tau}{\int_0^\infty C(\tau)\,d\tau} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ M_m &= \frac{\int_0^\infty \tau^m C(\tau)\,d(\tau)}{\int_0^\infty C(\tau)\,d\tau} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,12)}$$

Lorsqu'on calcule les moments d'après les courbes expérimentales, on utilise généralement une approximation en escalier; autrement dit, le calcul des moments s'effectue selon les formules:

$$\left.\begin{aligned} M_0 &= \sum_{i=1}^{n} c_i \Delta\tau \\ M_1 &= \frac{\sum_{i=1}^{n} c_i \tau_i}{\sum_{i=1}^{n} c_i} \\ &\cdots\cdots \\ M_m &= \frac{\sum_{i=1}^{n} c_i \tau_i^m}{\sum_{i=1}^{n} c_i} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,13)}$$

Dans beaucoup de cas, toutefois, le calcul par les formules (II,13) ne donne pas une précision suffisante. Des erreurs particulièrement grandes surviennent lorsque la C-courbe expérimentale présente une « queue » étirée.

Nous allons donner une méthode plus précise d'évaluation des paramètres de la distribution, qui consiste à utiliser lors du calcul les moyennes des ordonnées de la C-courbe de distribution avec une borne d'intégration fixée. Le calcul s'effectue dans l'ordre suivant:

1. On calcule les moments pour la C-courbe expérimentale par la méthode des trapèzes. Il vient alors, pour le moment d'ordre zéro:

$$M_0^{\mathrm{E}} = \int_0^a C\,d\tau \approx \sum_{i=1}^{n} c_{\mathrm{moy}\,i}\Delta\tau, \qquad \text{(II,14)}$$

où le $c_{\mathrm{moy}\,i} = (c_{i+1} + c_i)/2$ est l'ordonnée moyenne de la C-courbe sur l'intervalle $0 - a$.

Pour un moment d'ordre quelconque:

$$M_j^{\mathrm{E}} = \frac{\int_0^a \tau^j C\,d\tau}{\int_0^a C\,d\tau} = \frac{\int_0^a \left(\frac{c}{j+1}\right) d(\tau^{j+1})}{\int_0^a C\,d\tau} \approx$$

$$\approx \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{c_{\mathrm{moy}\,i}}{j+1}\right) \Delta(\tau^{j+1})}{\sum_{i=1}^{n} c_{\mathrm{moy}\,i}\Delta\tau} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{c_{\mathrm{moy}\,i}}{j+1}\right) (\tau_{i+1}^{j+1} - \tau_i^{j+1})}{\sum_{i=1}^{n} c_{\mathrm{moy}\,i}\Delta\tau}. \qquad \text{(II,15)}$$

On peut tirer de l'équation (II,15) les relations suivantes:

$$M_1^{\mathrm{E}} = \frac{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_{\mathrm{moy}\,i}(\tau_{i+1} + \tau_i)}{\sum_{i=1}^{n} c_{\mathrm{moy}\,i}}, \qquad \text{(II,16)}$$

$$M_2^{\mathrm{E}} = \frac{\frac{1}{3}\sum_{i=1}^{n} c_{\mathrm{moy}\,i}(\tau_{i+1}^2 + \tau_{i+1}\tau_i + \tau_i^2)}{\sum_{i=1}^{n} c_{\mathrm{moy}\,i}}, \qquad \text{(II,17)}$$

$$M_3^{\mathrm{E}} = \frac{\frac{1}{4}\sum_{i=1}^{n} c_{\mathrm{moy}\,i}(\tau_{i+1} + \tau_i)(\tau_{i+1}^2 + \tau_i^2)}{\sum_{i=1}^{n} c_{\mathrm{moy}\,i}}, \qquad \text{(II,18)}$$

etc.

Pour un intervalle $\Delta\tau < 0{,}002\theta_{moy}$, le calcul par la relation approchée (II,15) donne des résultats pratiquement identiques à ceux du calcul suivant les expressions théoriques exactes (II,12).

2. On calcule les moments pour des modèles à limites d'intégration allant de 0 à $\tau = a$, et non de 0 à l'∞ comme cela se fait habituellement, et l'on résout un système d'équations du type

$$\left.\begin{array}{l} M_1^{\mathrm{E}} = M_1^{\mathrm{M}} \\ M_2^{\mathrm{E}} = M_2^{\mathrm{M}} \\ \cdots\cdots \\ M_j^{\mathrm{E}} = M_j^{\mathrm{M}} \\ \cdots\cdots \\ M_m^{\mathrm{E}} = M_m^{\mathrm{M}} \end{array}\right\}, \qquad \text{(II,19)}$$

où le moment

$$M_j^{\mathrm{M}} = \frac{\int_0^a \tau^j C\, d\tau}{\int_0^a C\, d\tau} \qquad \text{(II,20)}$$

est déterminé d'après le modèle.

Comme la courbe expérimentale sert à juger du choix du modèle lui-même, le point $\tau = a$ où l'on arrête la courbe est choisi en fonction des conditions de mesure (précision et sensibilité des éléments de mesure). Le nombre d'équations du système (II,19) est défini par le nombre de paramètres du modèle. Pour certains modèles (par exemple, pour le modèle en cellules et pour la cellule avec zone de stagnation, cf. p. 123), la grandeur M_j^{M} peut être exprimée sous forme analytique. Dans les cas où la complexité de la solution analytique des équations du modèle ne permet pas de parvenir à une telle expression, il faut chercher la valeur de M_j^{M} par intégration directe de cette solution.

Exemple II-1[2]. Lors de l'établissement du modèle mathématique d'un certain appareil, l'application d'une perturbation en forme de fonction delta (introduction en impulsion de l'indicateur) a donné les valeurs suivantes pour la concentration de l'indicateur à la sortie de l'appareil:

Temps, mn	0	5	10	15	20	25	30	35
Concentration de l'indicateur, g/m³ de liquide	0	3	5	5	4	2	1	0

Construire la courbe de distribution.

S o l u t i o n. On détermine la fonction de distribution $C(\tau)$ d'après l'équation (II,3). Pour cela, on trouve d'abord la somme des valeurs $\sum c\Delta\tau$ pour l'intervalle de sélection des essais $\Delta\tau = 5$ mn:

$$\sum c\Delta\tau = (3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1)\, 5 = 100 \text{ g}\cdot\text{mn/m}^3.$$

La fonction de distribution $C(\tau) = c/\sum c\Delta\tau$ a en fonction du temps les valeurs suivantes:

τ, mn	0	5	10	15	20	25	30
$C(\tau)$, mn^{-1}	0	0,03	0,05	0,05	0,04	0,02	0,01

Pour obtenir la fonction C, on ramène le temps à sa forme adimensionnée θ et $C(\tau)$ à C. Dans ce but, on calcule d'après les équations (II,2) ou (II,13) le temps moyen de séjour dans l'appareil:

$$\bar{\tau}=\frac{\sum \tau c}{\sum c}=\frac{(5\cdot 3)+(10\cdot 5)+\ldots+(30\cdot 1)}{3+5+5+4+2+1}=\frac{300}{20}=15 \text{ mn}.$$

Selon l'équation (II,4) le temps adimensionné sera égal à

$$\theta=\frac{\tau}{\bar{\tau}}=\frac{\tau}{15}.$$

D'où, suivant l'équation (II,5):

$$C=\tau C(\tau)=\frac{15c}{\sum c\Delta\tau}.$$

En portant les valeurs convenables dans les équations précédentes, on obtiendra:

θ	0	1/3	2/3	1	4/3	5/3	2
C	0	0,45	0,75	0,75	0,60	0,3	0,15

C'est d'après ces données qu'est construite la courbe de distribution $\to \theta$ (fig. II-1).

Caractéristiques en fréquence. Ces caractéristiques sont obtenues en introduisant l'indicateur dans l'appareil de façon cyclique (généralement suivant une sinusoïde), avec une fréquence déterminée; dans ces conditions, on observe à l'entrée et à la sortie des signaux sinusoïdaux qui diffèrent l'un de l'autre par la phase et l'amplitude.

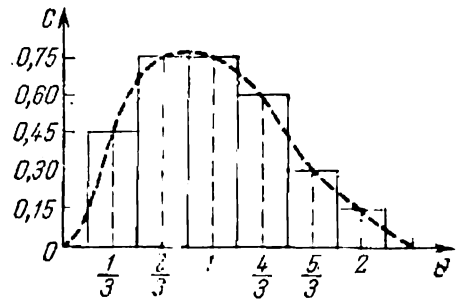


Fig. II-1. Construction d'une courbe de distribution (courbe de l'exemple II-1)

L'analyse fréquentielle permet de remplacer les fonctions du temps par des fonctions de la fréquence grâce à la méthode opérationnelle de Laplace. L'opérateur de Laplace est défini par

$$F(p)=\int_0^\infty e^{-p\tau}f(\tau)\,d\tau. \qquad \text{(II,21)}$$

Cette expression implique que si l'on dispose d'une fonction $f(\tau)$ caractérisant le comportement dans le temps d'un système quelconque, on peut remplacer cette fonction par la fonction $F(p)$ qui lui correspond, et qui dépend de la variable complexe $p = j\omega$ (où $j = \sqrt{-1}$; ω étant la fréquence). La fonction $f(\tau)$ est appelée l'original et la fonction $F(p)$, l'image. L'opération de passage de l'original à son image est notée sous la forme

$$F(p) \doteqdot f(\tau) \quad \text{ou} \quad F(p) = L[f(\tau)].$$

La transformation de Laplace inverse est exprimée par l'égalité

$$f(\tau) = \frac{1}{2\pi j} \int_{-j\infty}^{+j\infty} F(p)\, e^{+p\tau}\, d\tau. \qquad \text{(II,22)}$$

On peut à partir de cette expression trouver $f(\tau)$ d'après la valeur de $F(p)$. La notation abrégée de la transformation inverse a la forme :

$$f(\tau) \doteqdot F(p) \quad \text{ou} \quad f(\tau) = L^{-1}[F(p)]. \qquad \text{(II,22a)}$$

Les relations précédentes servent à composer des tables de passage de $f(\tau)$ à $F(p)$ et inversement, tables dont il est fait un large usage dans les ouvrages sur l'automatique.

En appliquant les transformations de Laplace, on peut ramener les équations différentielles à des équations sous forme opératorielle. Pour ce faire, on remplace les dérivées par des expressions opératorielles conformément aux règles suivantes :

$$\left.\begin{aligned} &\frac{df}{d\tau} \doteqdot pF(p) - pf(0) \\ &\frac{d^2f}{d\tau^2} \doteqdot p^2F(p) - p^2f(0) - pf^1(0) \\ &\frac{d^nf}{d\tau^n} \doteqdot p^nF(p) - p^nf(0) - p^{n-1}f^1(0) - pf^{n-1}(0) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,23)}$$

Dans le cas particulier où les conditions initiales sont que la fonction $f(\tau)$ est nulle ainsi que ses dérivées jusqu'à l'ordre $(n-1)$, les formules ci-dessus se simplifient :

$$\left.\begin{aligned} &\frac{df}{d\tau} \doteqdot pF(p) \\ &\frac{d^2f}{d\tau^2} \doteqdot p^2F(p) \\ &\frac{d^nf}{d\tau^n} \doteqdot p^nF(p) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,23a)}$$

le remplacement d'une dérivée dans l'équation initiale par son expression transformée dans l'équation opératorielle se réduit alors à multiplier $F(p)$ par p^n, où n est l'ordre de la dérivée.

De façon analogue, on peut aussi écrire les expressions opératorielles des termes de l'équation initiale qui comportent des intégra-

les. On applique alors la règle suivante:

$$\left.\begin{array}{l} \int\limits_0^\tau f(\tau)\,d\tau \dot{\rightarrow} \frac{1}{p} F(p) \\ \int\limits_0^\tau \ldots \int\limits_0^\tau f(\tau)\,d\tau \dot{\rightarrow} \frac{1}{p^n} F(p) \end{array}\right\}. \qquad \text{(II,24)}$$

Dans une telle forme d'écriture de l'équation opératorielle, les règles de maniement des facteurs algébriques s'étendent à l'opérateur p; autrement dit, on peut mettre p en facteur, effectuer des simplifications, etc. Cette propriété de l'opérateur facilite grandement nombre d'opérations sur les équations différentielles en permettant de les ramener à des opérations sur des équations algébriques.

En transformant par Laplace un signal de sortie fonction du temps, et en le rapportant au signal d'entrée fonction du temps qui lui correspond, et qui est lui aussi transformé par Laplace, on obtiendra ce que l'on appelle une *fonction de transfert*:

$$W(p) = W(j\omega) = \frac{F_{\text{sor}}(p)}{F_{\text{ent}}(p)} = \frac{a}{A} e^{-j\varphi}, \qquad \text{(II,25)}$$

où a/A est le rapport des amplitudes des oscillations des signaux de sortie et d'entrée et φ le déphasage en retard du signal de sortie sur le signal d'entrée.

La construction de la fonction de transfert dans une large gamme de fréquences permet d'obtenir un diagramme de caractéristiques en fréquence que l'on compare ensuite aux diagrammes des caractéristiques en fréquence connues des modèles types de réacteurs. Le tableau II-1 (p. 124) présente les fonctions de transfert des modèles types d'appareils. Par combinaison de différents modèles, il est possible d'évaluer la fonction de transfert de l'appareil réel.

Voyons comment on obtient la fonction de transfert sur l'exemple d'un appareil à courant avec mélangeur dans lequel s'effectue une réaction du premier ordre.

Nous introduisons les notations suivantes: V_v sera la vitesse volumique, c_{ent} la concentration à l'entrée, c_{sor} la concentration à la sortie, k la constante de vitesse de la réaction, V le volume de l'appareil, τ le temps.

D'après le bilan matériel, on a:

$$V_v c_{\text{ent}} - V_v c_{\text{sor}} - kVc_{\text{sor}} = V \frac{dc_{\text{sor}}}{d\tau}. \qquad \text{(II,26)}$$

En transformant par Laplace, nous obtiendrons:

$$V_v c_{\text{ent}}(p) - V_v c_{\text{sor}}(p) - kVc_{\text{sor}}(p) - Vc_{\text{sor}}(p)\,p, \qquad \text{(II,27)}$$

où p est l'opérateur de Laplace.

En prenant le rapport de la sortie à l'entrée, nous trouverons :

$$\frac{c_{\text{sor}}(p)}{c_{\text{ent}}(p)} = \frac{V_{\text{v}}/V}{(V_{\text{v}}/V + k + p)} . \qquad \text{(II,28)}$$

Introduisons la constante de temps $T = V/V_{\text{v}}$. Alors,

$$\frac{c_{\text{sor}}(p)}{c_{\text{ent}}(p)} = \frac{1}{T\left(\frac{1}{T} + k + p\right)}$$

ou

$$\frac{c_{\text{sor}}(p)}{c_{\text{ent}}(p)} = \frac{1}{Tp + Tk + 1} . \qquad \text{(II,29)}$$

La relation obtenue décrit la variation dans le temps de l'état du système, c'est-à-dire un état non permanent. Comme les mesures de $c_{\text{sor}}/c_{\text{ent}}$ sont effectuées habituellement pour des états permanents, dans lesquels p est voisin de zéro, la relation (II,29) peut être ramenée à la forme

$$\frac{c_{\text{sor}}(0)}{c_{\text{ent}}(0)} = \frac{1}{Tk + 1} . \qquad \text{(II,30)}$$

En comparant l'équation (II,30) à la fonction de transfert d'un réacteur de mélange complet (cf. tableau II-1, p. 124), on voit aisément que l'équation en régime permanent d'une réaction du premier ordre peut s'obtenir à partir de la fonction de transfert en remplaçant p par k, ce qui ouvre la voie à une évaluation de la cinétique du processus par les caractéristiques en fréquence.

2. Modèles types mathématiques de structure des courants dans les appareils

Bien que les modèles mathématiques des courants qui surviennent dans les divers appareils soient d'une grande variété, ils peuvent tous être représentés, suivant la forme de leur fonction de distribution, à l'aide des quelques modèles types décrits ci-dessous.

Modèle de déplacement idéal

Suivant ce modèle, on prend un écoulement avec piston, sans mélange le long du courant, la distribution de substance étant uniforme dans la direction perpendiculaire au mouvement (fig. II-2). Le temps de séjour dans le système est identique pour toutes les particules et égal au rapport du volume du système au débit volumétrique du liquide.

La description mathématique de ce modèle est de la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -w\frac{\partial c}{\partial x} , \qquad \text{(II,31)}$$

où c est la concentration de la substance (matière ou énergie), τ le temps, w la vitesse linéaire du courant, x la coordonnée.

Modèles types	Schéma du courant	Description mathématique	Caractère de la réponse	
			perturbation en échelon	perturbation en impulsion
1. Modèle de déplacement idéal		$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -w\frac{\partial c}{\partial x}$		
2. Modèle de mélange idéal		$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{V_\sigma}{V}(c_{ent} - c_{sor})$		
3. Modèles de déplacement à diffusion a) à un paramètre		$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -w\frac{\partial c}{\partial x} + D_L\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$		
b) à deux paramètres		$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -w\frac{\partial c}{\partial x} + D_L\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{D_R}{R}\frac{\partial}{\partial R}\left(R\frac{\partial c}{\partial R}\right)$		
4. Modèle en cellules		$\frac{1}{m}\frac{dc}{d\tau} = \frac{V_\sigma}{V}(c_{i-1} - c_i)$		

Fig. II-2. Modèles types de structure des courants dans les appareils de la technologie chimique

Les courbes de sortie pour des perturbations en échelon [$F(\tau) = c/c_0$] et en impulsion [$C(\tau) = c/c_0$] sont représentées fig. II-2. Ainsi qu'il résulte de la forme de ces courbes, le modèle de déplacement idéal est associé à un maillon de retard pur, maillon qui a été examiné plus haut (cf. p. 28). Les graphiques des courbes de sortie indiquent aussi le temps adimensionné $\theta = \tau V_v/V$, où V_v est la vitesse volumétrique du courant, V le volume du système, τ un temps donné.

Au modèle de déplacement idéal répondent en première approximation les processus qui ont lieu dans les appareils à tuyau lorsque le rapport de la longueur du tuyau à son diamètre est supérieur à 100.

Modèle de mélange idéal

Suivant ce modèle, la distribution de substance adoptée est uniforme dans tout le courant (cf. fig. II-2). La relation entre les concentrations de substance dans le courant à l'entrée (c_{ent}) et à la sortie (c_{sor}) est de la forme:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{V_v}{V}(c_{ent} - c_{sor}). \qquad \text{(II,32)}$$

Les courbes de sortie pour des perturbations en échelon et en impulsion sont représentées fig. II-2. Ainsi qu'il résulte de la forme de ces courbes, le modèle de mélange idéal est associé à un maillon apériodique.

La fonction de réponse du système a la forme:

$$C(\tau)\,d\tau = \frac{V_v}{V} e^{-V_v\tau/V}\,d\tau = \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\tau}\,d\tau, \qquad \text{(II,33)}$$

où $\bar{\tau}$ est le temps moyen de séjour dans le système.

Au modèle de mélange idéal se conforment les processus qui évoluent dans des appareils cylindriques à fond sphérique avec cloisons réfléchissantes et ont lieu dans des conditions de brassage intensif.

Modèle à diffusion

On distingue les modèles à diffusion à un et deux paramètres (cf. fig. II-2).

Modèle à un paramètre. Dans ce cas, le modèle de base est un modèle de déplacement, compliqué d'un mélange de retour qui suit une loi formelle de diffusion. Le paramètre qui sert à caractériser le modèle est le coefficient de diffusion turbulente ou de mélange longitudinal D_L. L'élaboration d'un modèle à diffusion à un paramètre se fait en adoptant les hypothèses suivantes: la variation de concentration de la substance est une fonction continue de la coordonnée (de la distance); la concentration de la substance dans une section donnée est constante; la vitesse volumique du courant et

le coefficient de mélange longitudinal ne varient pas suivant la longueur et la section du courant.

Avec ces hypothèses, le modèle est décrit par l'équation:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -w\frac{\partial c}{\partial x} + D_L\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\,. \qquad \text{(II,34)}$$

Cette équation diffère de l'équation (II,31) par l'introduction d'un terme supplémentaire $D_L\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$, qui prend en compte la diffusion turbulente ou le mélange (cf. ci-dessous). La grandeur D_L est déterminée par l'expérience.

Modèle à deux paramètres. Ce modèle, qui tient compte du mélange du courant dans les directions longitudinale et radiale, est caractérisé par les coefficients de mélange longitudinal (D_L) et radial (D_R). On admet en outre que les grandeurs D_L et D_R ne varient pas suivant la longueur et la section de l'appareil et que la vitesse est constante.

Si l'on suppose que le courant se meut dans un appareil à forme cylindrique de rayon R, avec une vitesse constante suivant la longueur et la section, l'équation d'un modèle à deux paramètres est alors de la forme:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -w\frac{\partial c}{\partial x} + D_L\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{D_R}{R}\frac{\partial}{\partial R}\left(R\frac{\partial c}{\partial R}\right). \qquad \text{(II,35)}$$

Quand les coefficients de mélanges longitudinal D_L et radial D_R sont déterminés expérimentalement, ils sont généralement représentés sous la forme de complexes adimensionnels, à savoir les critères de Peklé: $\mathrm{Pe} = wL/D_L$ ou $\mathrm{Pe}_R = wL/D_R$, où L est une dimension linéaire caractéristique du système. L'équation du modèle de diffusion est alors réduite elle aussi à une forme adimensionnelle. A cette fin, on introduit une concentration sans dimensions $c/c_0 = C$; une longueur sans dimensions $l/L = z$ et un temps $\tau = L/w = V/V_v$, où V est le volume du système et V_v la vitesse volumique du courant.

Sachant que la vitesse volumique est considérée comme constante, l'équation (II,34) se réduit à la forme:

$$-\frac{dC}{dz} + \frac{D_L}{wL}\frac{d^2C}{dz^2} = 0. \qquad \text{(II,36)}$$

Si $D_L/wL = 0$ ($\mathrm{Pe} = \infty$), le modèle à diffusion se transforme en un modèle de déplacement idéal; si $D_L/wL = \infty$ ($\mathrm{Pe} = 0$), il se transforme en un modèle de mélange idéal.

Les formes des courbes de sortie du modèle à diffusion pour des perturbations en échelon et en impulsion sont représentées fig. II-2.

Quand les écarts à un courant de déplacement idéal sont petits — ce qu'on observe souvent dans les réacteurs à tuyau — les C-courbes sont approchées de façon convenable par une distribution normale de Gauss, et la liaison entre la variance σ^2 et D_L/wL est donnée par l'équation:

$$\sigma^2 = 2\frac{D_L}{wL}\,. \qquad \text{(II,37)}$$

Modèle en cellules

Ce modèle se fonde sur une représentation par mélange idéal à l'intérieur de cellules disposées à la suite l'une de l'autre, sans qu'il y ait mélange entre les cellules (cf. fig. II-2). Le paramètre qui sert à caractériser le modèle est le nombre de cellules m.

La description mathématique du modèle en cellules comporte m équations différentielles linéaires du premier ordre:

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{dc}{d\tau} = \frac{V_V}{V} (c_{i-1} - c_i), \qquad \text{(II,38)}$$

où $i = 1, 2, \ldots, m$.

La liaison entre la distribution selon la C-courbe et le nombre m de cellules est déterminée par la relation:

$$C = \frac{c}{c_0} = \frac{m\theta^{m-1}}{(m-1)!} e^{-m\theta}, \qquad \text{(II,39)}$$

où $\theta = \frac{\tau}{V/V_V}$.

La relation entre le nombre de cellules et la variance σ^2 est donnée sous la forme:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} = 2\frac{D_L}{wL} - 2\left(\frac{D_L}{wL}\right)^2 (1 - e^{-wL/D_L}); \qquad \text{(II,40)}$$

on a, avec une précision suffisante pour les calculs pratiques, lorsque $m > 10$:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} = 2\frac{D_L}{w_L}. \qquad \text{(II,40a)}$$

Pour $m = 1$, le modèle en cellules se transforme en un modèle de mélange idéal, et pour $m = \infty$, en un modèle de déplacement idéal. Les formes des courbes de sortie du modèle en cellules pour des perturbations en échelon et en impulsion sont représentées fig. II-2.

Les deux premiers moments de la courbe de distribution pour un modèle en cellules sont déterminés d'après les données d'expérience; leur valeur correspond à des expressions du type:

$$M_1^{\mathrm{M}} = \frac{m}{b}\left\{1 - e^{-bx}\left[\frac{(bx)^m}{m!} + \frac{(bx)^{m-1}}{(m+1)!} + \ldots + \frac{(bx)^2}{2!} + bx + 1\right]\right\}$$

$$M_2^{\mathrm{M}} = \frac{(m+1)\,m}{b^2}\left\{1 - e^{-bx}\left[\frac{(bx)^{m+1}}{(m+1)!} + \frac{(bx)^m}{m!} + \ldots + \frac{(bx)^2}{2!} + bx + 1\right]\right\},$$

où

$$b = m\varepsilon \qquad \varepsilon = \frac{M_1^{\mathrm{E}}}{V/V_V} \qquad x = \frac{a}{M_1^{\mathrm{E}}}$$

$$M_1^{\mathrm{M}} = \left(\frac{M_1^{\mathrm{E}}}{M_1^{\mathrm{E}}}\right) = 1 \qquad M_2^{\mathrm{M}} = \frac{M_2^{\mathrm{E}}}{(M_1^{\mathrm{E}})^2}$$

M_1^E et M_2^E sont ici respectivement les valeurs des moments d'ordre un et deux de la courbe de distribution, calculées d'après les données expérimentales ; a est le temps correspondant au moment où l'on cesse l'expérience.

Le modèle en cellules sert à évaluer les fonctions de distribution dans les appareils assemblés en série et pourvus de mélangeurs réalisant un brassage intense, dans les colonnes d'absorption et d'extraction sous certains régimes hydrodynamiques et, en première approximation, dans les appareils à couches fluidisées.

Le tableau II-1 donne les fonctions de transfert des modèles types idéaux.

Tableau II-1

Fonctions de transfert des modèles types idéaux

Modèles types	Fonction de transfert	Remarques
Modèle de mélange idéal	$\frac{1}{T_1p+1}$	$T_1=V/V_v$, où V est le volume de l'appareil, V_v la vitesse volumique du liquide
Modèle de déplacement idéal	e^{-pT_d}	$T_d=L/w$ est le retard de parcours de l'appareil ; L la longueur de l'appareil, w la vitesse linéaire du liquide
m appareils de mélange idéal de même volume, en série	$\frac{1}{(T_1p+1)^m}$	—
m appareils de mélange idéal à volumes différents, en série	$\frac{1}{(T_1p+1)(T_2p+1)\ldots(T_mp+1)}$	$T_1=V_1/V_v$ . . . . . $T_m=V_m/V_v$
Modèles de déplacement idéal et de mélange idéal en série	$\frac{e^{-pT_d}}{T_1p+1}$	—

Modèles combinés

Parmi les processus réels, tous ne peuvent pas être décrits à l'aide des modèles examinés ci-dessus. C'est le cas, en particulier, pour

les processus qui comportent des courants de by-pass ou de circulation, et aussi pour les processus où existent des zones de stagnation. On fait alors appel à des modèles combinés.

Lors de la construction d'un modèle combiné, on admet que l'appareil se compose de zones distinctes, assemblées en série ou en parallèle, et dans lesquelles on observe différentes structures de courants: zone de courant avec piston (déplacement idéal), zone de courant avec mélange idéal; zone à mélange longitudinal; zone de stagnation. De plus, on peut observer certains courants locaux: de by-pass, de circulation, de glissement, etc.

La présence de courants des types indiqués est établie d'après la courbe de variation de la grandeur de sortie en fonction de la grandeur d'entrée. Il est à noter qu'on peut décrire un processus de complexité arbitraire en augmentant le nombre de zones; mais on augmente alors en même temps la complexité de la simulation.

La fig. II-3 présente pour les modèles combinés les plus simples les courbes de réponse à une perturbation en impulsion; ces courbes sont placées en-dessous de la combinaison d'appareils qui leur correspond [2].

Nous allons examiner les cinq modèles combinés les plus généraux, qui embrassent une large catégorie d'appareils et de réacteurs à courant (tableau II-2) dans lesquels a lieu une réaction du premier ordre [3]. Dans le calcul d'un appareil à courant quel qu'il soit, on devra prendre, en l'absence de réaction chimique, $k = 0$ pour la constante de la vitesse de réaction. Pour les modèles indiqués sont représentées les fonctions de transfert et les équations utilisées dans le calcul, lorsqu'on exerce des perturbations en impulsion ou en échelon.

En analysant un appareil réel donné d'après les conditions concrètes dans lesquelles se déroule le processus, on peut toujours approcher le modèle de cet appareil par l'un des modèles donnés dans le tableau II-2.

Modèle combiné de mélange (fig. II-4). Ce modèle se compose de deux circuits incluant trois zones de déplacement (b), une zone de mélange (m) et deux zones de stagnation (d). Les équations du modèle sont:

fonction de transfert

$$W(p) = \sum_{1}^{2} \left[\frac{\frac{V_1 V_3}{V^2} e^{-\frac{V}{V_1} b_1 (p+k)\tau_n}}{1 + \frac{mV\tau_n}{V_4}(p+k)} + \right.$$

$$\left. + \frac{V_1 V_3}{V^2} e^{-\frac{V}{V_1} b_1 (p+k)\tau_n - \frac{V}{V_3} b_3 (p+k)\tau_n} \right]; \qquad \text{(II,41)}$$

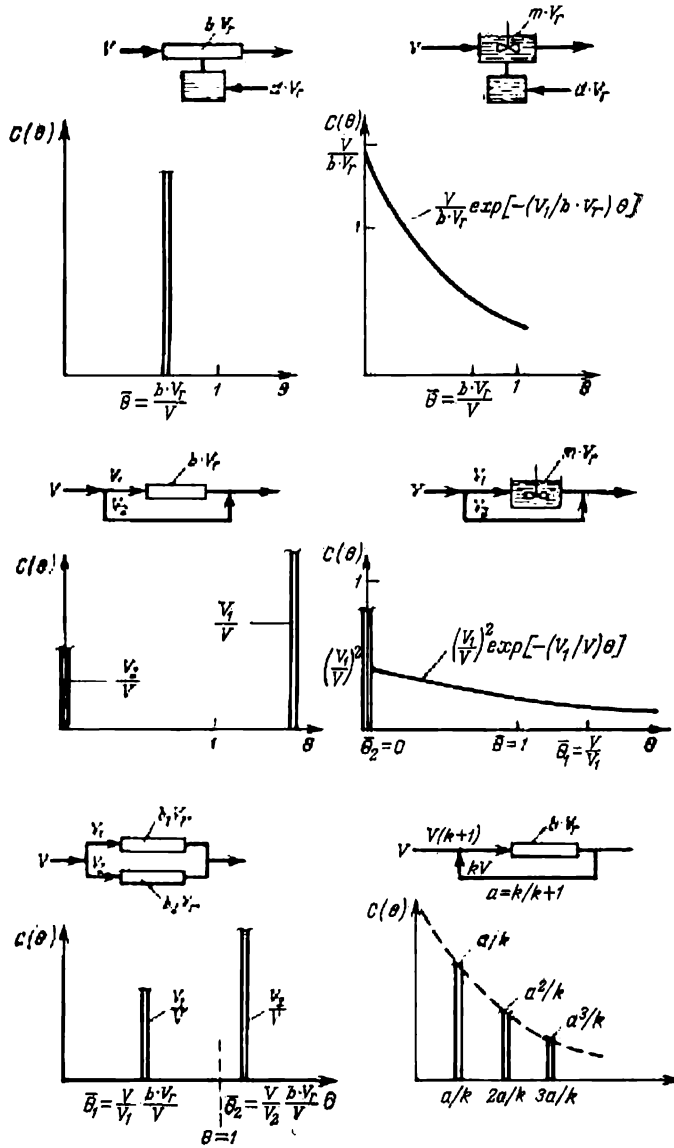
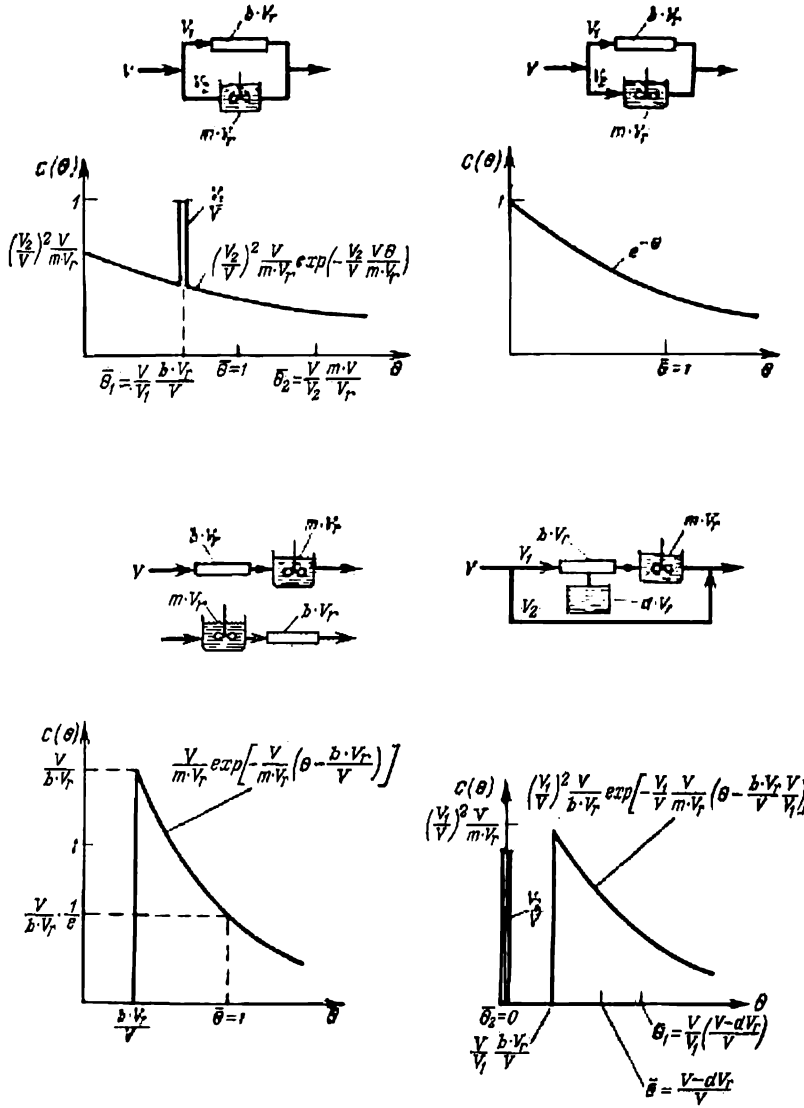


Fig. II-3. Courbes de réponse à une perturbation en

v_1, v_2, v_3 — vitesses volumétriques; v_2 —volume du réacteur; b — part de la zone



impulsion dans les modèles combinés les plus simples:
de déplacement; m — part de la zone de mélange; d — part de la zone de stagnation

Tableau II-2

Modèles combinés d'appareils continus à courant et de réacteurs à courant

Type particulier de modèle	Paramètres	Données caractéristiques du modèle	Domaine d'application des modèles
		Modèle combiné de mélange	
1. Mélange idéal avec zone de stagnation	m	a) $V_1=V_4=V$; $V_2=V_3=0$; $b_1=b_2=$ $=b_3=d_1=0$ b) $m+d_2=1$	Mélange dans des récipients cylindriques ou parallélépipédiques pour de faibles vitesses de rotation du mélangeur
2. Déplacement idéal avec zone de stagnation	b	a) $V_1=V_3=V$; $V_2=V_4=0$; $b_2=b_3=$ $=m=d_2=0$; $b_1=b$ b) $b+d_1=1$	Couche stationnaire ; colonnes d'extraction
3. Mélange idéal avec glissement (p. 339)	V_3 ou V_4	a) $V_1=V$; $V_2=0$; $b_1=b_2=b_3=0$; $d_1=d_2=0$ b) $m=1$ c) $V_3+V_4=V$	Mélange dans un appareil pour de grandes vitesses d'admission des substances initiales et des positions rapprochées de l'entrée et de la sortie
4. Déplacement idéal avec glissement (p. 339)	V_1 ou V_2	a) $V_3=V$; $V_4=0$; $b=0$; $b_2=b_3=0$; $d_1=d_2=0$ b) $b_1=1$ c) $V_1+V_2=V$	Appareils à remplissage ; colonnes d'extraction
5. Zones parallèles de déplacement idéal	b_1 ou b_2	a) $V_3=V$; $V_4=0$; $m=0$ $b_3=0$; $d_1=d_2=0$ b) $b_1+b_2=1$; $V_1+V_2=V$	Couches fluidisées ; appareils à remplissage ; colonnes d'extraction
6. Zones de mélange idéal et de déplacement idéal associées en série	m ou b	a) $V_1=V_4=V$; $V_2=V_3=0$ $b_1=b$; $b_2=b_3=d_1=d_2=0$ b) $m+b=1$ c) mélange idéal : $b=0$ déplacement idéal : $m=0$	Appareils à mélangeurs avec entrée du liquide par le couvercle ; couches stationnaires ; courants dans des tuyaux ; appareils à remplissage ; colonnes d'extraction

7. Zones de mélange idéal et de déplacement idéal associées en parallèle	m ou b V_3 ou V_4	a) $V_1=V$; $V_2=0$; $b_1=b_2=0$; $b_3=b$; $d_1=d_2=0$ b) $b+m=1$ c) $V_3+V_4=1$	Appareils à mélangeurs avec entrée du liquide par le fond et sortie du liquide par le couvercle, pour un bon mélange de la part des pales ; couches fluidisées
8. Mélange idéal avec glissement (p. 339) et zone de stagnation	m, V_3 ou V_4	a) $V_1=V$; $V_2=0$; $b_1=b_2=b_3=0$; $d_2=0$ b) $V_3+V_4=V$; $m+d_2=1$	Appareils avec mélangeurs ; entrée et sortie du liquide par le toit, les mélangeurs étant situés à grande distance du fond du récipient
Modèle combiné à by-pass			
Diverses combinaisons de zones	ε, η	a) avec correction des facteurs pour chaque combinaison de zones ; b) mélange idéal $\eta=1$, $\theta=0$; déplacement idéal $\varepsilon/\tau_n=1$, $\eta=0$	Appareils avec mélangeurs ; courants dans des tuyaux ; couches fluidisées ; colonnes d'absorption
Modèles à circulation			
1. Circulation à travers deux courants parallèles de déplacement idéal	N, V_1 ou V_2 b_1 ou b_2	a) $V+V_2=V_1$; b) $b_1+b_2=1$	Appareils avec mélangeurs et circulation intérieure
2. Circulation avec trois circuits fermés différents	N, r/V	a) mélange idéal avec un certain temps de séjour dans chaque circuit ; b) fonctions de transfert identiques dans chaque circuit ; c) mélange idéal $r/V=\infty$	Appareils avec mélangeurs pour une vitesse élevée de circulation intérieure
3. Circulation au-dessus d'une zone de déplacement idéal	N, V_1 ou V_2	a) $b_1=1$; $b_2=0$ b) $V+V_2=V_1$ c) $V_2 \ll V$	Idem
Modèle en cellules			
n cellules de mélange idéal en série	n	a) volumes égaux et mélange idéal dans chaque cellule ; b) déplacement idéal $n=\infty$ c) mélange idéal $n=1$	Appareils avec mélangeurs ; couches fluidisées ; colonnes d'absorption ; colonnes d'extraction ; colonnes à disques en rotation ; appareils de contact liquide-gaz ; couches stationnaires

fonction en impulsion

$$C=\frac{c_i}{c_0}(\theta)=\sum_1^2 \frac{V_{i1}V_3}{V^2}\, e^{-\frac{V}{V_{i1}}b_1k\tau_n-\frac{V}{V_3}b_3k\tau_n}\times\delta\left(\theta-\frac{V}{V_1}b_1-\frac{V}{V_3}b_3\right)+$$

$$+\frac{V_{i1}V_4^2}{mV_3}\times e^{-\frac{V}{V_{i1}}b_ik\tau_n-\left(k\tau_n+\frac{V_4}{mV}\right)\left(\theta-\frac{V}{V_i}b_i\right)}\,\nu\left(\theta-\frac{V}{V_1}b_1\right);\quad \text{(II,42)}$$

fonction en échelon

$$F=\frac{c_i}{c_0}(\theta)=\sum_1^2\left\{\frac{V_{i1}V_4^2}{mV_3}\cdot\frac{e^{-\frac{V}{V_{i1}}b_1k\tau_n}}{k\tau_n+\frac{V_4}{mV}}\times\right.$$

$$\times\left[1-e^{-\left(k\tau_n+\frac{V_4}{mV}\right)\left(\tau-\frac{V}{V_{i1}}b_{i1}\right)}\right]\nu\left(\tau-\frac{V}{V_{i1}}b_{i1}\right)+$$

$$\left.+\frac{V_{i1}V_3}{V_2}\,e^{-\frac{V}{V_{i1}}b_{i1}k\tau_n-\frac{V}{V_3}b_3k\tau_n}\,\nu\left(\theta-\frac{V}{V_{i1}}b_{i1}-\frac{V}{V_3}b_3\right)\right\};\quad \text{(II,43)}$$

ici V, V_1, . . ., V_4 sont les vitesses volumiques, b_1, b_2, b_3, les parts de la zone de déplacement; m, la part de la zone de mélange; $\delta(\tau)$, la fonction impulsion unité; $\nu(\tau)$, la fonction échelon unité; p, l'opérateur de Laplace; k, la constante de vitesse de réaction; $\tau_n = V_2/V$, le temps moyen de séjour (V_2 est le volume du réacteur); $\theta = \tau/\tau_n$, le temps adimensionné.

Modèle combiné à by-pass (fig. II-5). Ce modèle se compose des zones de déplacement et de mélange, d'une zone de stagnation, d'une zone de retard et d'un by-pass. Les équations du modèle sont:

fonction de transfert

$$W(p)=\frac{e^{-p\varepsilon-k(\varepsilon-\tau_L)}}{\frac{\tau_n}{\eta}(p+k)+1};\quad \text{(II,44)}$$

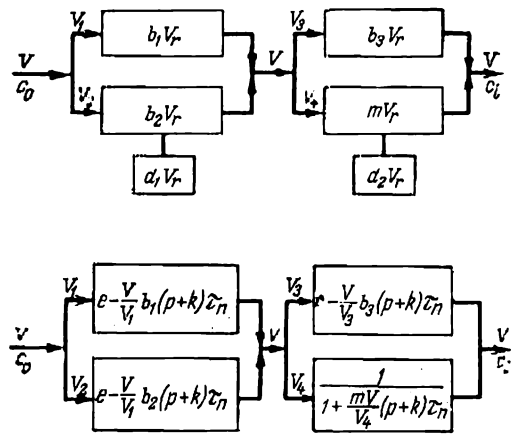


Fig. II-4. Modèle combiné de mélange et son bloc-schéma

fonction en impulsion

$$C=\frac{c_i}{c_0}(\theta)=\eta e^{-k(\varepsilon-\tau_L)-(k\tau_n+\eta)\left(\theta-\frac{\varepsilon}{\tau_n}\right)}\delta\left(\theta-\frac{\varepsilon}{\tau_n}\right); \qquad \text{(II,45)}$$

fonction en échelon

$$F=\frac{c_i}{c_0}(\theta)=\frac{e^{-k(\varepsilon-\tau_L)}}{k\tau_n+\eta}\left[1-e^{-(k\tau_n+\eta)\left(\theta-\frac{\varepsilon}{\tau_n}\right)}\right]\nu\left(\theta-\frac{\varepsilon}{\tau_n}\right); \qquad \text{(II,46)}$$

ici ε est le déphasage du système (en unités τ); η, le coefficient de mélange (pour un mélange idéal, $\eta = 1$; pour un déplacement idéal, $\eta = 0$); τ_L, le temps de retard.

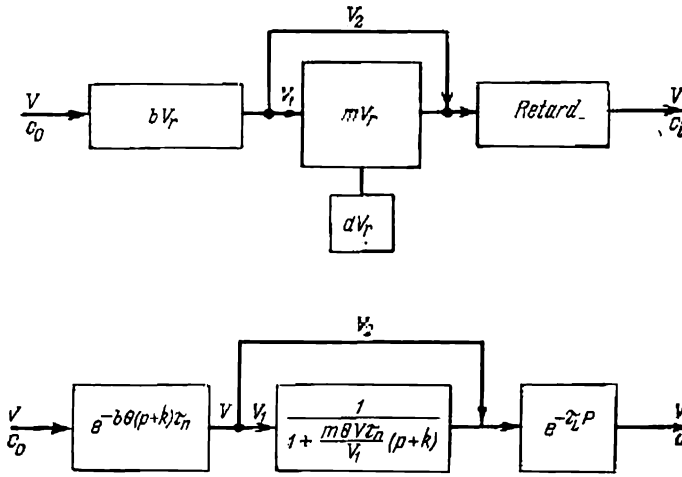


Fig. II-5. Modèle combiné avec by-pass et son bloc-schéma

Modèle combiné avec circulation et zones de déplacement (fig. II-6). Les équations du modèle sont:

fonction de transfert

$$W(p)=\frac{\frac{V}{V_1}e^{-(p+k)\tau_n\frac{b_1V}{V_1}}}{1+\frac{V_2}{V_1}e^{-(p+k)\tau_n\left(\frac{b_1V}{V_1}+\frac{b_1V}{V_2}\right)}}; \qquad \text{(II,47)}$$

fonction en impulsion

$$C=\frac{c_i}{c_0}(\theta)=\frac{V}{V_1}e^{-k\tau_n\frac{b_1V}{V}}\sum_{N=1}^{N}\left\{\left[\frac{V_2}{V_1}e^{-k\tau_n\left(\frac{b_1V}{V_1}+\frac{b_2V}{V_2}\right)}\right]^{N-1}\times\right.$$

$$\left.\times\,\delta\left(\theta-\frac{Nb_1V}{V_1}+\frac{(N-1)\,b_2V}{V_2}\right)\right\}; \qquad \text{(II,48)}$$

fonction en échelon

$$F=\frac{c_l}{c_0}(\theta)=\frac{V}{V_1}e^{-k\tau_n\frac{b_1V}{V_1}}\sum_{N=1}^{N}\left\{\left[\frac{V_2}{V_1}e^{-k\tau_n\left(\frac{b_1V}{V_1}+\frac{b_2V}{V_2}\right)}\right]^{N-1}\times\right.$$

$$\left.\times\nu\left(\theta-\frac{Nb_1V}{V_1}-\frac{(N-1)\,b_2V}{V_2}\right)\right\}, \qquad \text{(II,49)}$$

où N est le nombre de recyclages.

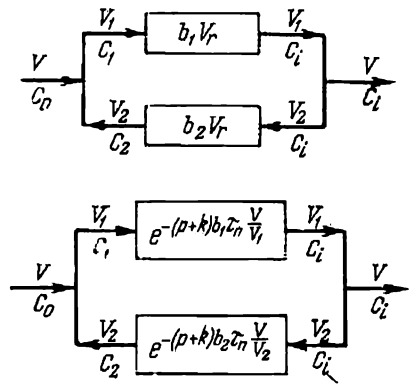


Fig. II-6. Modèle combiné avec circulation et zones de déplacement et son bloc-schéma

Modèle combiné avec circulation suivant trois circuits fermés (fig. II-7). Les équations du modèle sont:

fonction de transfert

$$W(p)=\frac{\frac{V}{V+r}\left[\frac{N(V+r)}{V\tau_n}\right]^N}{\left[\frac{N(V+r)}{V\tau_n}+p+k\right]^N-a^N} \qquad \text{(II,50)}$$

fonction en impulsion

$$C=\frac{c_l}{c_0}(\theta)=\left(\frac{V+r}{r}\right)^{\frac{N-1}{N}}e^{-k_N\theta}\times$$

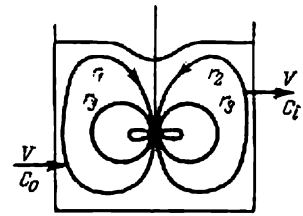
$$\times\sum_{i=0}^{N-1}\left\{e^{a\tau_n\theta\cos\frac{2\pi i}{N}}\cos\left(a\tau_n\theta\sin\frac{2\pi i}{N}+\frac{2\pi i}{N}\right)\right\}; \qquad \text{(II,51)}$$

fonction en échelon

$$F=\frac{c_l}{c_0}(\theta)=\frac{\frac{V}{r}(a\tau_n)^N}{k_N^N-(a\tau_n)^N}+\left(\frac{V+r}{r}\right)^{\frac{N-1}{N}}e^{-k_N}\times$$

$$\times \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\left[a\tau_n \cos\left(a\tau_n\theta \sin\frac{2\pi i}{N}\right) - k_N \cos a_1\right]}{a_2 e^{-a\tau_n \cos\frac{2\pi i}{N}}}, \qquad \text{(II,52)}$$

où $r = r_1 + r_2 + r_3$ est la vitesse volumique de circulation et N le nombre de recyclages.



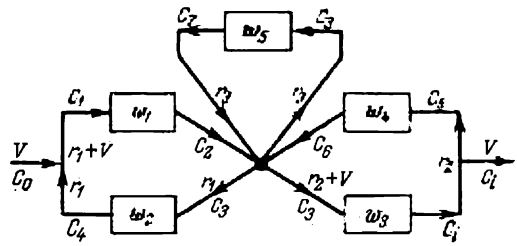


Fig. II-7. Modèle combiné avec circulation suivant trois circuits fermés et son bloc-schéma

On emploie ici les notations suivantes:

$$a = \frac{N(V+r)}{V\tau_n}\left(\frac{r}{V+r}\right)^{1/N}, \quad a_1 = \frac{2\pi i}{N} + a\tau_n\theta \sin\frac{2\pi i}{N},$$

$$a_2 = \left(a\tau_n \cos\frac{2\pi i}{N} - k_N\right)^2 + \left(a\tau_n \sin\frac{2\pi i}{N}\right)^2,$$

$$k_N = k\tau_n + \frac{N(V+r)}{V}.$$

Modèle en cellules (fig. II-8). Ce modèle se compose de cellules de mélange idéal. Ses équations sont:

fonction de transfert

$$W(p) = \frac{1}{\left[1 + \frac{\tau_n}{m}(p+k)\right]^m}; \qquad \text{(II,53)}$$

fonction en impulsion

$$C = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \frac{m(m\theta)^{m-1}}{(m-1)!} e^{-m\theta\left(1+\frac{k\tau_n}{m}\right)}; \qquad \text{(II,54)}$$

fonction en échelon

$$F = \frac{c_i}{c_0}(\theta) = \left[\frac{1}{\left(1+\frac{k\tau_n}{m}\right)^m} - \frac{e^{-m\theta\left(1+\frac{k\tau_n}{m}\right)}}{\left(1+\frac{k\tau_n}{m}\right)^m}\right] \times$$

$$\times \sum_{i=0}^{m-1} \left[\frac{1}{i!}(m\theta)^i \left(1+\frac{k\tau_n}{m}\right)^i\right], \qquad \text{(II,55)}$$

où m est le nombre de cellules.

Les équations données plus haut sont obtenues en partant des transformations suivantes. A titre d'exemple, nous examinerons le

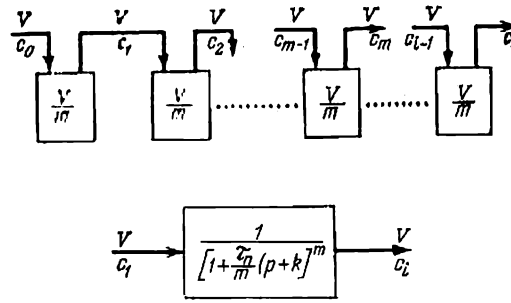


Fig. II-8. Modèle en cellules et son bloc-schéma

modèle à deux zones de déplacement avec circulation (cf. fig. II-6) pour une perturbation en impulsion.

Le bilan massique pour la première zone de déplacement est de la forme:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -\frac{V_1}{b_1} \cdot \frac{\partial c}{\partial V_r} - kc. \qquad \text{(II,56)}$$

L'équation (II,56) est transformée par Laplace avec les conditions initiales et aux limites suivantes:

$$c = 0 \quad \text{pour} \quad \tau = 0, \qquad \text{(II,57)}$$
$$c = c_1 \quad \text{pour} \quad V_r = 0.$$

L'équation (II,56) prend alors la forme:

$$\frac{c_i(p)}{c_1(p)} = e^{-(k+p)\frac{b_1 V_r}{V_1}}. \qquad \text{(II,58)}$$

Comme $\tau_n = V_n/V$, l'équation (II,58) devient:

$$\frac{c_i(p)}{c_1(p)} = e^{-(p+k)b_1\tau_n \frac{V}{V_2}}. \qquad \text{(II,59)}$$

On trouve de la même manière pour la deuxième zone de déplacement :

$$\frac{c_2(p)}{c_i(p)} = e^{-(p+k)b_2\tau_n \frac{V}{V_2}}. \qquad \text{(II,60)}$$

Les équations (II,59) et (II,60) composent les deux blocs du schéma II,6.

En tenant compte du bilan massique au point de sortie du système (cf. fig. II-6), on obtient la fonction de transfert globale de tout le système.

Pour une variation en impulsion de la concentration à l'entrée, l'introduction de l'opérateur p permet de déterminer la concentration à la sortie par

$$c_i(p) = c_0 W(p). \qquad \text{(II,61)}$$

Ainsi, pour une perturbation en impulsion, on peut, compte tenu de l'équation (II,23), présenter la réponse du système sous la forme :

$$\frac{c_i(\tau)}{c_0} = L^{-1}[W(p)] = \frac{V}{V_1} e^{-k\tau_n b_1 \frac{V}{V_1}} L^{-1} \times$$
$$\times \left\{ \frac{e^{-p\tau_n b_1 \frac{V}{V_1}}}{1 - \frac{V_2}{V_1} \exp\left[-(p+k) V\tau_n \left(\frac{b_1}{V_1} + \frac{b_2}{V_2}\right)\right]} \right\}. \qquad \text{(II,62)}$$

En développant en série le dernier facteur et en faisant la transformation inverse, nous obtiendrons :

$$\frac{c_i}{c_0}(\tau) = \frac{V}{V_1} e^{-k\tau_n b_1 V/V_1} \sum_{N=1}^{N} \left[\frac{V_2}{V_1} e^{-k\tau_n \left(\frac{b_1 V}{V_1} + \frac{b_2 V}{V_2}\right)}\right]^{N-1} \times$$
$$\times \delta\left(\tau - \frac{N b_1 V \tau_n}{V_1} + \frac{(N-1) b_2 V \tau_n}{V_2}\right). \qquad \text{(II,63)}$$

En posant $\theta = \tau/\tau_n$, nous trouverons la fonction en impulsion représentée par l'équation (II,48).

Lorsqu'on emploie la même suite de transformations pour obtenir la fonction en échelon, il faut introduire la relation

$$\frac{c_i(\tau)}{c_0} = L^{-1} \frac{W(p)}{p}. \qquad \text{(II,64)}$$

3. Etapes fondamentales de la simulation mathématique des processus

Choix et construction du modèle du processus. Dans chaque cas concret, le modèle mathématique est créé en s'orientant d'après le but auquel sont destinés le processus et les problèmes d'étude qui lui sont liés et en tenant compte de la précision exigée pour la solu-

tion et de l'authenticité des données expérimentales utilisées. L'analyse des résultats obtenus rend possible une révision du modèle : on peut y apporter des correctifs après avoir déjà accompli une partie des calculs.

La *construction du modèle* est la partie la plus délicate et la plus importante de la simulation mathématique. Elle exige, autant et plus qu'une connaissance des mathématiques, une compréhension approfondie de la nature des phénomènes à décrire. L'assimilation par les chimistes-technologues des méthodes de la cybernétique représente l'acquis indispensable à la maîtrise des principes de construction de modèles mathématiques relatifs aux processus de la technologie chimique. La construction d'un modèle mathématique quel qu'il soit débute par une description formalisée de l'objet de la simulation. Pour cela, le procédé le plus général d'élaboration d'une description mathématique est le principe des blocs (cf. p. 17), suivant lequel la mise au point de ladite description est précédée d'une analyse des processus « élémentaires » évoluant dans l'objet de la simulation. Les expériences menées pour étudier chacun de ces processus le sont alors dans des conditions qui sont aussi proches que possible des conditions d'exploitation du système à simuler.

On commence par examiner le modèle dynamique du processus en tant qu'infrastructure de la description mathématique, puis, en tenant compte des conditions hydrodynamiques du modèle donné, on étudie la cinétique des réactions chimiques et des processus de transmission de masse et de chaleur, et l'on forme la description mathématique de chacun de ces processus. L'étape finale, dans le cas en question, est constituée par la réunion des descriptions de tous les processus « élémentaires » (blocs) examinés en un système unique d'équations donnant la description mathématique du système à similer. Le mérite du principe de construction par blocs de la description mathématique consiste en ce qu'on peut l'appliquer au stade où le système est en projet, lorsque la variante définitive pour l'agencement de l'appareillage n'est pas encore connue.

La nature physique du système à similer est à la base de sa *description mathématique*, au sein de laquelle on peut distinguer les groupes d'équations suivants :

1. Les équations de bilan des masses et de l'énergie, écrites en tenant compte de la structure hydrodynamique du mouvement des courants. Ce groupe d'équations caractérise la répartition dans les courants de la température, des composés et des propriétés qui leur sont liées, comme par exemple la densité, la viscosité, la capacité calorifique, etc.

2. Les équations des processus « élémentaires » pour les éléments locaux de courants. Font partie de ce groupe les descriptions des processus d'échange de masse et de chaleur, des réactions chimiques, etc.

3. Les relations théoriques, semi-empiriques ou empiriques entre différents paramètres du

processus : coefficient de transfert de masse en fonction des vitesses des courants des phases, capacité calorifique de la solution en fonction de la composition, etc.

4. Les contraintes sur les paramètres du processus. Lors de la simulation de certains processus, il faut prendre en considération les contraintes qui existent objectivement sur la gamme de variation d'une série de paramètres.

Dans le cas où les renseignements théoriques sur le système à simuler font défaut ou sont en nombre très restreint, et où l'on ne connaît même pas la forme approximative des relations qui décrivent ses propriétés, on peut présenter les équations de la description mathématique comme un système de dépendances empiriques, qui sont obtenues grâce à une investigation statistique du système en fonctionnement. De tels modèles, généralement appelés statistiques, prennent la forme de relations de corrélation ou de régressions entre les paramètres d'entrée et de sortie du système. Il n'est possible d'aboutir à ces relations que si l'on dispose d'un système en état de marche permettant d'accomplir un certain volume de recherches expérimentales. De plus, ces modèles ont le défaut de faire varier leurs paramètres dans un domaine relativement étroit, et dont l'extension implique de sérieuses complications des relations de dépendance. Il va sans dire que de tels modèles ne reflètent pas dans la structure de leurs équations les propriétés physiques du système à simuler, ce qui rend difficile une généralisation des résultats obtenus lors de leur application.

A la différence des modèles statistiques, les modèles mathématiques, construits en tenant compte des lois fondamentales qui régissent les processus en évolution dans le système à simuler, caractérisent ce dernier de façon qualitativement plus correcte, même si les paramètres du modèle ne sont pas suffisamment précis d'un point de vue quantitatif. Aussi permettent-ils d'étudier les propriétés générales des systèmes à simuler se rapportant à une certaine classe.

Lors du *choix du modèle*, il est indispensable de tenir compte de ce qui suit :

le modèle doit refléter le plus complètement possible le caractère des flux de matière et d'énergie, tout en faisant appel à une description mathématique suffisamment simple ;

les paramètres du modèle doivent être déterminés par voie expérimentale ou autre ;

lorsque les systèmes sont hétérogènes, on choisit un modèle pour chacune des phases, les modèles des deux phases pouvant être ou non identiques (par exemple, pour un appareil d'échange de masse à plateaux : déplacement idéal pour la phase vapeur ou gaz et mélange idéal pour la phase liquide) ;

en ce qui concerne les processus qui se produisent dans les systèmes homogènes, on peut, avec une précision suffisante dans la pratique, prendre un modèle à paramètres concentrés ; pour les processus qui ont lieu dans des systèmes hétérogènes, un tel modèle

peut être adopté en présence d'une phase continue, et un modèle à paramètres distribués en présence d'une phase dispersée (en cas de phase dispersée liquide, on emploie un modèle à paramètres concentrés pour les deux phases, puisqu'on peut supposer qu'il y a mélange idéal à l'intérieur de chaque goutte);

un examen séparé de chaque phase d'un système hétérogène est admissible pour des vitesses nettement inférieures aux vitesses d'inversion ou d'engorgement; lorsque les vitesses des phases sont assez grandes, il faut tenir compte de la vitesse de leur mouvement relatif et introduire un facteur d'interaction des courants. Il convient de prendre en considération le fait qu'une variation du régime hydrodynamique du système peut entraîner une modification de la forme des modèles. Le type du modèle mathématique a une influence considérable sur le genre des équations qui sont utilisées à la construction de la description mathématique.

Les régimes stationnaires des systèmes considérés comme étant à paramètres concentrés (réacteur de mélange idéal, par exemple) voient leur description mathématique se ramener généralement à des équations finies. En outre, on emploie aussi des équations de ce type dans la description de systèmes plus complexes, afin de trouver l'expression des liaisons stationnaires entre différents paramètres.

Les équations différentielles ordinaires sont utilisées pour la description mathématique des régimes non stationnaires (c'est-à-dire de la dynamique) des systèmes à paramètres concentrés, et pour celle des régimes stationnaires des systèmes à paramètres distribués dans lesquels les valeurs des paramètres ne dépendent que d'une seule coordonnée spatiale. Dans les équations différentielles, on prend pour variable indépendante le temps dans le premier cas et la coordonnée spatiale dans le second. Il convient de noter que les modèles mathématiques de systèmes dont l'agencement de l'appareillage diffère sont parfois caractérisés par des descriptions mathématiques apparentées et même identiques. On veut parler ici des modèles non stationnaires de réacteurs de mélange idéal à action périodique et des modèles stationnaires de réacteurs de déplacement idéal. L'identité des descriptions mathématiques permet alors de conclure à l'identité des solutions optimales, bien que la réalisation des conditions optimales puisse être fondamentalement différente dans les deux cas. Une particularité importante des descriptions mathématiques où figurent des équations différentielles ordinaires est que celles-ci nécessitent la donnée de conditions initiales.

Les équations différentielles aux dérivées partielles sont utilisées pour la description mathématique de la dynamique des systèmes à paramètres distribués ou pour celle des régimes permanents de ces mêmes systèmes lorsque les paramètres y sont distribués suivant plus d'une coordonnée spatiale. Pour de telles équations, la description de la dynamique du système

exige de spécifier, de pair avec les conditions initiales, des conditions qui dans le cas général sont données par des fonctions du temps. Quand les régimes stationnaires des systèmes sont caractérisés par des équations aux dérivées partielles, on donne seulement des conditions aux limites, lesquelles peuvent dépendre des coordonnées.

L'étude par une méthode de simulation mathématique des systèmes décrits par des équations différentielles constitue parfois un problème numérique fort difficile. C'est pourquoi, au lieu de décrire mathématiquement le système par des équations différentielles, on le caractérise dans certains cas par un système d'équations finies, ce qu'on obtient en passant du système continu considéré, qui est à paramètres distribués, à un système discret qui est à paramètres concentrés, mais possède une structure en cellules. Du point de vue de la forme mathématique, remplacer un système continu par un système discret équivaut à remplacer des équations différentielles par des relations aux différences. Alors, pour les systèmes décrits par des équations différentielles ordinaires, la description mathématique se présentera sous la forme d'un système d'équations aux différences finies; pour les processus caractérisés par des équations différentielles aux dérivées partielles, on aura pour résultat un système d'équations différentielles-fonctionnelles.

Algorithme de simulation. La résolution du système d'équations d'une description mathématique constitue le plus souvent un problème d'élaboration d'un algorithme de simulation.

Dans les cas les plus simples, où il est possible de résoudre analytiquement le système d'équations de la description mathématique, il n'est évidemment pas besoin de mettre au point spécialement un algorithme de simulation, puisque toute l'information s'obtient à partir des solutions analytiques correspondantes. Quand la description mathématique se présente comme un système complexe d'équations finies et différentielles, le domaine d'application pratique du modèle mathématique peut dépendre d'une façon essentielle de la capacité de construire un algorithme de simulation qui soit suffisamment efficace, et ceci est particulièrement important lorsque ce modèle est utilisé pour résoudre des problèmes où il entre comme partie intégrante d'un algorithme plus général, d'optimisation par exemple. Dans de tels cas, la résolution du modèle mathématique nécessite généralement de recourir aux moyens de la technique des calculs, autrement dit aux calculateurs analogiques et numériques, sans lesquels il est pratiquement impossible de poser et de résoudre des problèmes de simulation tant soit peu complexes, et, à plus forte raison, des problèmes d'optimisation, où les calculs sur les équations de la description mathématique se répètent généralement de multiples fois.

Lorsque les équations différentielles qui caractérisent un système ne sont pas trop compliquées, son modèle mathématique peut souvent être réalisé sur calculateur analogique. Mais le moyen le plus

universel de résolution des problèmes de simulation mathématique est constitué par les calculateurs numériques. La résolution du système d'équations de la description mathématique nécessite alors de disposer d'un algorithme numérique.

Les méthodes d'analyse numérique existant à l'heure actuelle permettent de résoudre une large classe de problèmes de simulation mathématique. Néanmoins, on rencontre dans certains cas de sérieuses difficultés dans l'application des méthodes générales de l'analyse numérique. De tels cas se présentent avant tout dans les problèmes suivants de simulation mathématique : 1) résolution des systèmes d'équations linéaires finies à grand nombre de variables ; 2) intégration des systèmes d'équations différentielles ordinaires avec conditions aux limites ; 3) intégration des systèmes d'équations aux dérivées partielles.

Il n'existe pas actuellement pour ces problèmes de méthodes générales de résolution efficaces ; aussi faut-il dans chaque cas concret utiliser les particularités du problème à résoudre pour construire l'algorithme de simulation. Une aide substantielle peut être apportée par la connaissance de la nature physique des solutions à obtenir, ce qui permet parfois de trouver de bonnes premières approximations pour les processus itératifs ou même d'élaborer des algorithmes de calcul efficients : en témoigne l'exemple connu de la méthode de calcul plateau par plateau des colonnes de rectification, méthode dont l'application permet de résoudre par une méthode itérative un système d'équations non linéaires à grand nombre d'inconnues.

Dans certains cas, la réalisation de l'algorithme de simulation s'avère si compliquée, avec les moyens de calcul dont on dispose, qu'on se trouve réduit à modifier la formulation du problème de simulation initial afin de simplifier sa description mathématique. Souvent, cette simplification n'est atteinte qu'au prix d'un amoindrissement de la précision du modèle mathématique, ce qu'on obtient en remplaçant certaines expressions analytiques par d'autres plus simples et sans doute moins exactes, ou bien en rendant la description mathématique moins complète par exclusion du modèle d'une partie des paramètres du système à simuler.

Vérification de l'adéquation du modèle choisi au système réel et correction du modèle. Pour tester l'adéquation du modèle, on commence par constater que la structure hydrodynamique choisie est bien conforme aux courants du système étudié. Si la courbe de réponse expérimentale trouvée par la méthode de la perturbation en échelon, en impulsion ou en fréquence coïncide avec la représentation graphique de la solution, ceci confirme qu'il est possible d'employer le modèle adopté. Les courbes expérimentales sont obtenues sur une installation d'essai dont la géométrie est en tous points semblable à celle de l'installation industrielle.

Dans la majorité des cas, la présence de zones de stagnation et celle de courants de by-pass et de circulation peut être établie soit visuellement, soit par un examen des particularités de l'aménagement interne de l'appareil avec prise en compte de la disposition des points d'introduction et d'extraction des produits.

La vérification la plus simple est celle qui consiste à établir l'adéquation de l'appareil considéré à un modèle de mélange en portant sur un graphique de coordonnées $\ln(1 - c_i/c_0) - \tau$ les données relatives à la distribution des concentrations pour une introduction en échelon de l'indicateur. Si l'on obtient sur ce graphique une ligne droite, la pente de cette droite et les segments qu'elle découpe déterminent les paramètres du modèle de mélange ou de ses combinaisons. Ceci résulte directement des équations considérées plus haut.

Ainsi, pour le maillon à inertie à une capacité que constitue le modèle de mélange, on a lors d'une perturbation en échelon, d'après l'équation (I,5) prise avec le coefficient d'amplification $K = 1$:

$$\frac{y}{x} = \frac{c_i}{c_0} = F(\tau) = (1 - e^{-\tau/T}). \qquad \text{(II,65)}$$

On peut déduire directement cette équation de la résolution de l'équation du modèle de mélange idéal:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{1}{\tau_s}(c_0 - c_i), \qquad \text{(II,66)}$$

où $\tau_s = V/V_v = T$.

On tire de l'équation précédente, après séparation des variables et intégration:

$$\ln\left(1 - \frac{c_i}{c_0}\right) = \frac{1}{\tau_s}\tau \qquad \text{(II,67)}$$

ou

$$\frac{c_i}{c_0} = 1 - e^{-\tau/\tau_s}. \qquad \text{(II,68)}$$

Donc, pour une introduction en échelon de l'indicateur, le modèle de mélange doit donner en coordonnées $\ln(1 - c_i/c_0) - \tau$ une droite dont la pente est inversement proportionnelle au temps de séjour en zone de mélange l/τ_s ou, aussi bien à $1/m$, où m est le volume de la zone de mélange.

L'estimation des courbes de réponse représentant tel ou tel modèle de courant se fait graphiquement de façon très concrète lorsqu'on utilise le graphe de la fonction d'intensité $\lambda(\tau)$. Physiquement, cette fonction mesure la probabilité pour qu'une particule de courant sorte de l'appareil lorsqu'elle s'y est trouvée pendant un temps τ et l'a quitté durant un intervalle de temps $(\tau, \tau + d\tau)$. La fonction d'intensité se calcule d'après l'équation

$$\lambda(\tau) = -\frac{d}{d\tau}\ln[\bar{\tau}(1 - F(\tau)]. \qquad \text{(II,69)}$$

Pour un modèle de mélange idéal, $\lambda(\tau)$ doit être une grandeur constante, puisque la probabilité pour que les particules sortent d'un tel système ne dépend pas de son histoire. Pour un courant de type piston, on est certain que toutes les particules de courant auront quitté l'appareil à l'instant $\bar{\tau} = V/V_v$; dans ce cas, donc, la fonction d'intensité a pour représentation graphique un segment de la droite parallèle à l'axe des ordonnées et menée depuis le point $\theta = 1$, où $\theta = \tau/\bar{\tau}$ sur l'axe des abscisses (fig. II-9).

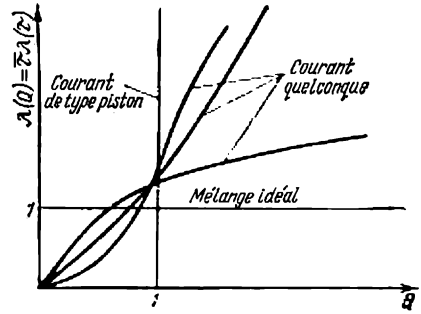


Fig. II-9. Variation de la fonction d'intensité avec le temps adimensionné pour les différents types de courants

Comme l'indique la fig. II-9, les courants dont les caractéristiques moyennes de la distribution d'âge ne montrent pas de disparités accentuées ont leurs fonctions d'intensité situées entre les deux droites perpendiculaires correspondant aux fonctions λ des systèmes idéaux. Le caractère croissant de ces fonctions s'explique par le fait que plus longtemps un élément de liquide reste dans l'appareil, plus grande est la probabilité pour qu'il le quitte.

Pour la même raison, on observera d'abord une croissance de la fonction λ pour les systèmes à zones de stagnation, lorsque le gros du courant, en s'écoulant, quitte l'appareil. Après la sortie de la masse principale des particules en provenance des zones d'écoulement, la probabilité pour que les particules restantes sortent du système va en diminuant, du fait qu'elles appartiennent en majorité aux zones de stagnation. Ainsi, dans ce cas, la fonction d'intensité ne croîtra pas indéfiniment mais, après avoir passé par un maximum, commencera à décroître (fig. II-10). Au cours du temps, les particules du milieu qui étaient tombées dans les zones de stagnation commenceront progressivement à quitter le système. Alors, la probabilité pour qu'elles sortent du système sera de nouveau d'autant plus grande qu'elles resteront plus longtemps dans l'appareil, ce qui veut dire que la fonction λ, après avoir passé par un minimum, commencera à croître indéfiniment.

Le caractère de la fonction d'intensité pour les courants à bypass s'explique de façon analogue. La seule modification par rapport au cas précédent réside dans les volumes comparés des parties

du système qui sont en état d'écoulement (par by-pass) et de stagnation (cette partie étant la plus importante dans le cas présent). Ceci se reflète clairement dans le caractère de la variation de la fonction λ correspondante, représentée fig. II-10. Le mérite principal des fonctions d'intensité est qu'elles permettent d'établir très simplement et concrètement l'existence dans le système de zones de stagnation.

Pour les appareils décrits par des modèles à circulation comprenant une ou plusieurs circulations avec cellules de mélange idéal,

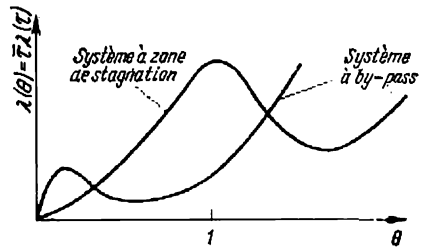


Fig. II-10. Variation de la fonction d'intensité avec le temps adimensionné pour les systèmes à zone de stagnation et à by-pass

il est commode de chercher les fonctions de distribution du temps de séjour en recourant à l'appareil mathématique des chaînes de Markov [5,6]. De tels modèles sont entièrement caractérisés par leur matrice stochastique de probabilité de passage, qui joue un rôle décisif dans l'application de cette méthode. Pour les régimes extrêmes de fonctionnement des appareils (mélange idéal et déplacement idéal), il est aisé de trouver le déterminant de cette matrice. Pour un régime de mélange idéal,

$$K = \begin{bmatrix} 1-\tau_s\Delta\tau & \tau_s\Delta\tau \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \qquad \text{(II,70)}$$

où $\Delta\tau$ est l'intervalle de partition et $\tau_s = V/V_v$. Pour les $\Delta\tau$ petits, le déterminant K de la matrice (II,70) tend vers 1.

Le modèle de déplacement idéal peut être représenté sous la forme d'une cascade de m cellules de mélange idéal dans laquelle m tend vers l'infini, le volume de tout le système étant constant. Par suite,

$$K = \begin{bmatrix} 1-\frac{\tau_s}{m}\Delta\tau & \frac{\tau_s}{m}\Delta\tau & 0 & \cdots & \cdots \\ 0 & 1-\frac{\tau_s}{m}\Delta\tau & \frac{\tau_s}{m}\Delta\tau & \cdots & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1-\frac{\tau_s}{m}\Delta\tau & \frac{\tau_s}{m}\Delta\tau \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \text{(II,71)}$$

La matrice (II,71) est diagonale, et pour des $\Delta\tau$ petits le déterminant K tend vers 0 quand $m \to \infty$. Pour les régimes intermédiaires, nous aurons $0 < K < 1$. De la sorte, on peut prendre pour c r i t è r e d e n o n - i d é a l i t é d u m é l a n g e le déterminant de la matrice de la probabilité de passage, dont la variation donnera la largeur du spectre de fonctions de distribution du temps de séjour. Le critère ainsi proposé permet d'apprécier le domaine d'application d'un modèle quelconque (il indique la largeur du spectre de fonctions de distribution, c'est-à-dire le degré d'universalité du modèle).

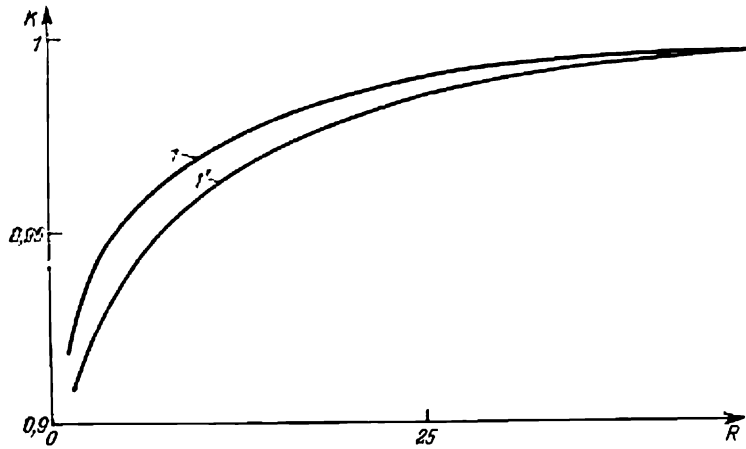


Fig. II-11. Variation du critère de non-idéalité du mélange pour des appareils à mélangeur décrits par un modèle avec circulation à deux circuits, en fonction du rapport du courant de circulation au courant d'entrée (R) et des positions d'entrée et de sortie:

1 — entrée et sortie dans la partie supérieure de l'appareil; 1' — entrée dans la partie supérieure de l'appareil, sortie dans sa partie inférieure

La fig. II-11 représente la variation du déterminant de la matrice de probabilité de passage d'un modèle à circulation à deux contours pour des appareils de structure variable avec mélangeur [5,6]. Comme il fallait s'y attendre, le modèle à structure variable décrit un large spectre de fonctions de distribution pour les appareils munis d'un mélangeur (le déterminant varie de 1 à 0,9), ce qui met en relief sa grande souplesse et son universalité. La sensibilité du critère proposé aux variations de certains paramètres de l'appareil, comme la position du mélangeur et celle de l'entrée et de la sortie, suggère que ce critère tient compte des défauts d'idéalité tels que zones de stagnation et faux-bond, défauts que le critère de Peklé ne peut pas particulariser.

Pour comparer le critère proposé et le critère de Peklé, nous prendrons le modèle en cellules avec courants d'aller et de retour, qui est celui dont le spectre de fonctions de distribution du temps de sé-

jour est le plus large. La fig. II-12 représente les variations du critère de Peklé et du critère K de non-idéalité du mélange en fonction du nombre de cellules m et de la part du courant de retour α. Pour fixer les idées, nous calculerons les deux critères pour un appareil décrit par un modèle qui compte dix cellules et dont la part α du courant de retour est égale à 1,6. Pour ce modèle, le critère de Peklé vaut 4,8 et le critère de non-idéalité du mélange est égal à 0,97. Ces nombres montrent l'un comme l'autre que le modèle en question est proche d'un modèle de mélange idéal.

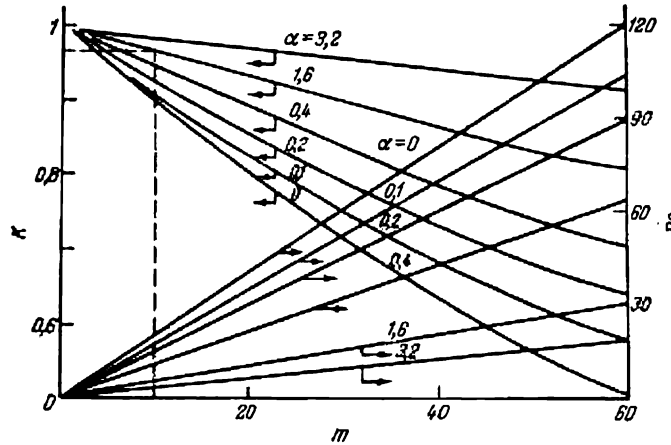


Fig. II-12. Variation du critère de non-idéalité du mélange $K = f(m)$ et du critère de Peklé $\mathrm{Pe} = \varphi(m)$ pour des appareils du type colonne décrits par un modèle en cellules à courants d'aller et de retour, en fonction du nombre de cellules m et de la part du courant de retour α

Ainsi, pour ce qui est de déterminer le degré de non-idéalité du mélange, le critère défini ci-dessus constitue une estimation non moins universelle que le critère de Peklé et caractérise une large classe d'appareils : les appareils du type colonne (modèles en cellules) et les appareils avec mélangeur (modèles à circulation).

Lors de la mise au point des modèles mathématiques, la nécessité où l'on est d'employer d'une manière ou d'une autre des données approchées sur les valeurs possibles de certains paramètres des équations du modèle fait surgir le *problème de la correction du modèle*. On ne peut naturellement résoudre ce problème qu'en simulant le processus existant. Toutefois, pour corriger un modèle mathématique, on peut aussi recourir, et avec succès, à des modèles physiques qui reproduisent, à des échelles relativement petites, les traits principaux des lois physiques du système à simuler. Si, dans le cas considéré, le modèle mathématique décrit de façon satisfaisante les propriétés des modèles physiques, lesquels diffèrent entre eux par leurs échelles (par exemple, installation de laboratoire et installation semi-industrielle), il est à supposer qu'un modèle mathématique de même

structure sera bien adapté au système industriel, au moins pour une partie de ses propriétés essentielles.

Pour pouvoir corriger un modèle mathématique d'après les résultats des mesures faites sur le processus lui-même ou sur un modèle physique, il faut avant tout fournir une évaluation quantitative de l'adéquation du modèle. Supposons dans le cas général qu'il y ait dans le modèle mathématique n paramètres dont les valeurs ne puissent être données *a priori*, et soit i le nombre de variables qui, parmi les variables caractérisant l'état du système, sont accessibles à des mesures lorsqu'on examine le processus réel. On peut alors former la fonction suivante, qui servira d'expression quantitative à l'adéquation du modèle :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{m} \alpha_i (\zeta_i - \bar{\zeta}_i)^2, \qquad \text{(II,72)}$$

où ζ_i est la valeur d'une variable dans le modèle ; $\bar{\zeta}_i$, la valeur de cette même variable obtenue à la suite d'une mesure directe sur le système à simuler ; α_i, un coefficient de pondération.

Le choix des coefficients de pondération peut se faire à partir de considérations sur l'importance de telle ou telle variable pour une utilisation ultérieure du modèle mathématique. Ainsi, dans le cas le plus simple, où le modèle mathématique du processus est mis au point en étudiant l'influence des conditions de séparation sur les caractéristiques des produits finaux, les plus grandes valeurs des coefficients de pondération sont prises pour les variables qui représentent ces caractéristiques dans le modèle. Naturellement, plus grand est le nombre des variables mesurables qui peuvent être inclues dans l'expression (II,72), plus exacte est l'estimation faite sur l'adéquation du modèle au processus réel.

D'autre part, la fonction Φ peut être considérée comme une fonction des n paramètres λ_e du modèle et de p variables ν_k décrivant les conditions extérieures au processus. Mathématiquement, le problème de la correction du modèle peut être formulé comme étant le problème de détermination de l'ensemble de n paramètres du modèle qui fournit pour la fonction Φ la valeur minimale dans tout le domaine de variation admissible des quantités ν_k. Dans cette formulation, on peut rattacher aux ν_k des conditions extérieures prises dans un sens plus large que celui qui est adopté dans le processus de simulation proprement dit (par exemple, le nombre de plateaux dans une colonne, son diamètre, les paramètres de construction des plateaux, etc.).

On peut minimiser la fonction Φ par l'une des méthodes de détermination de l'extremum d'une fonction de plusieurs variables (cf. p. 150). Le choix des paramètres du modèle peut être fait, en principe, pour un ensemble arbitraire de variables ν_k ($k = 1, \ldots, n$). Alors, la valeur minimale trouvée pour Φ sert à estimer quantitativement le niveau de correction de la structure adoptée pour les équations du modèle mathématique.

Il est bien entendu que pour un autre ensemble de conditions extérieures, la valeur de Φ, avec le même choix de paramètres du modèle, peut différer de la valeur minimale précédemment trouvée. D'une façon générale, la valeur minimale de Φ relative à un autre ensemble de conditions extérieures est associée à un autre choix des paramètres du modèle. S'il y a peu de différence entre les valeurs des paramètres du modèle calculées dans leur domaine de variation possible pour divers ensembles de conditions extérieures, le modèle mathématique peut être utilisé pour interpoler dans ce domaine les propriétés du système à simuler. Si de plus la fonction Φ change peu de valeur dans les limites du domaine de variation des conditions extérieures examiné, une extrapolation du modèle au-delà de ces limites est alors possible.

A noter encore que la correction d'un modèle mathématique constitue généralement un problème numérique assez complexe, dont la réalisation nécessite l'emploi de calculateurs de puissance relativement grande.

Exemple II-2. Estimer à quel modèle mathématique correspond l'appareil dont on a construit la courbe de distribution représentée fig. II-1.

Solution. On calcule pour la courbe de distribution obtenue le critère $\mathrm{Pe} = wL/D_L$. Dans ce but, on trouve d'après l'équation (II,6) la variance σ^2 après application préalable des égalités (II,7):

$$\sum f(x_i) = \sum c_i = 3+5+5+4+2+1 = 20,$$

$$\sum x_i f(x_i) = \sum \tau_i c_i = (5\cdot 3)+(10\cdot 5)+\ldots+(30\cdot 1) = 300,$$

$$\sum x_i^2 f(x_i) = \sum \tau_i^2 c_i = (25\cdot 3)+(100\cdot 5)+\ldots+(900\cdot 1) = 5450.$$

Par conséquent,

$$\sigma_\tau^2 = \frac{\sum x_i^2 f(x_i)}{\sum f(x_i)} - \left[\frac{\sum x_i f(x_i)}{\sum f(x_i)}\right]^2 = \frac{5450}{20} - \left(\frac{300}{20}\right)^2 = 46.$$

En unités sans dimensions, on a, conformément à l'équation (II,8):

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_\tau^2}{(\bar{\tau})^2} = \frac{46}{(15)^2} = 0{,}204.$$

On trouve d'après l'équation (II,37) la valeur de $1/\mathrm{Pe} = D_L/wL$:

$$\sigma^2 = 2\frac{D_L}{wL} = 0{,}204,$$

d'où

$$\frac{D_L}{wL} = 0{,}102 \quad \text{et} \quad \mathrm{Pe} = \frac{wL}{D_L} \approx 10.$$

Le critère de Peklé relatif à la courbe de distribution obtenue montre que l'appareil correspond à un modèle intermédiaire entre mélange idéal et déplacement idéal.

Exemple II-3. On connaît le temps de distribution d'un indicateur dans un réacteur de laboratoire [3] pour une perturbation en échelon (fig. II-13). Etablir le modèle de l'appareil en présence des données suivantes. Système traité: solution de sel dans de l'eau distillée; perturbation à l'entrée; introduction d'une solution de sel par la méthode de perturbation en échelon.

Le réacteur est un appareil cylindrique de 330 mm de hauteur et de 100 mm de diamètre à fond légèrement sphérique; le tuyau d'introduction du liquide est enfoncé dans l'appareil à 150 mm au-dessus du fond; le tuyau d'extraction du liquide est situé en haut de l'appareil; le mélangeur se trouve au centre, à 125 mm au-dessus du fond; conditions de fonctionnement: vitesse du courant 61,4 cm^3/mn; vitesse de rotation du mélangeur 156 mn^{-1}.

S o l u t i o n. Nous faisons d'abord choix du modèle, puis nous établirons son adéquation.

Choix du modèle. En se fondant sur les données d'expérience représentées fig. II-13, on admet que l'appareil doit suivre de près un modèle de mélange. Le degré de mélange varie avec le nombre de tours et avec la position du mélan-

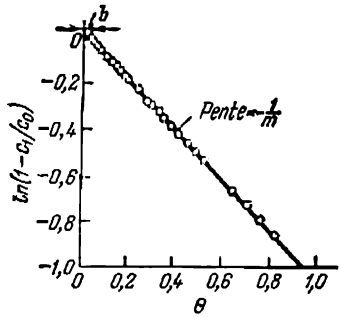


Fig. II-13. Temps de distribution de l'indicateur dans un réacteur de laboratoire avec mélangeur

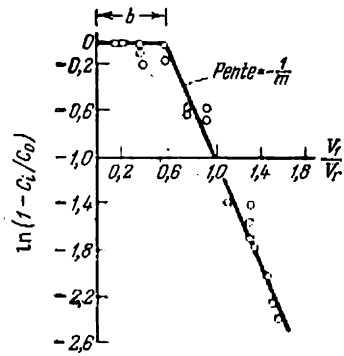


Fig. II-14. Temps de distribution de l'indicateur dans une couche fluidisée d'un réacteur d'essai

geur et la vitesse du courant. Il est à supposer qu'une petite partie du courant subsiste sous la forme d'une zone de déplacement et d'une zone de stagnation. On choisit un modèle combiné de mélange.

Etablissement de l'adéquation du modèle. Etant donné une perturbation en échelon, nous nous servirons de l'équation (II,43) avec la condition: $k = 0$; $V_1 = V_4 = V$; $V_2 = V_3 = 0$; $b_2 = b_3 = d_1 = 0$; $b_1 = b$; $m + b + d_2 = 1$.

On tire de l'équation (II,43)

$$\ln\left(1-\frac{c_i}{c_0}\right) = -\frac{1}{m}(\theta - b)\,\nu(\theta - b).$$

D'après le graphique des essais (cf. fig. II-13), on établit les valeurs des paramètres du modèle: $m = 0{,}952$; $b = 0{,}02$; $d = 0{,}03$.

Exemple II-4. Pour une couche fluidisée, on a obtenu par introduction en échelon de l'indicateur les données expérimentales représentées fig. II-14. Etablir le modèle de la couche pour les conditions suivantes. *Système traité*: mélange azote-air avec passage à travers une couche fluidisée de catalyseur d'hydrogénation du butane. *Perturbation à l'entrée*: introduction d'azote par la méthode de perturbation en échelon. *Conditions de fonctionnement de l'appareil*: le mélange de gaz était étudié à la température ordinaire; le diamètre du réacteur (colonne) est de 135 mm; le rapport de la hauteur de la couche au diamètre de l'appareil est égal à 5; la dimension moyenne des particules de catalyseur est 310 microns.

S o l u t i o n. Choisissons en premier lieu le modèle qui convient.

Choix du modèle. La droite inclinée de la fig. II-14 signale la présence d'une zone de mélange idéal. La droite horizontale signale la présence d'une zone de déplacement idéal ou de glissement. L'entrée et la sortie du gaz se situant aux

deux extrémités de la colonne, l'existence d'une zone de glissement est pratiquement impossible. On choisit le modèle des zones de mélange idéal et de déplacement idéal associées en série (cf. tableau II-2).

Etablissement de l'adéquation du modèle. Etant donné une perturbation en échelon, nous nous servirons de l'équation (II,43) avec la condition: $k = 0$; $V_1 = V_4 = V$; $V_2 = V_3 = 0$; $b_1 = b$; $b_2 = b_3 = d_1 = d_2 = 0$.

On tire de l'équation (II,43)

$$\ln\left(1-\frac{c_i}{c_0}\right) = -\frac{1}{m}(\theta-b)\,\nu\,(\theta-b).$$

D'après le graphique (cf. fig. II-14), on établit les valeurs des paramètres du modèle: $m = 0{,}4$; $b = 0{,}6$.

Exemple II-5. Pour une couche stationnaire de catalyseur, on a obtenu par introduction en échelon de l'indicateur les données expérimentales représentées fig. II-15. Etablir le modèle de la courbe pour les conditions suivantes. *Système traité*: hydrates de carbone en couche stationnaire de catalyseur de désulfuration. *Perturbation à l'entrée*: introduction en échelon de l'indicateur (gaz marqué au ^{14}C).

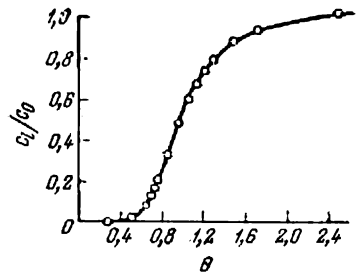


Fig. II-15. Temps de distribution de l'indicateur pour une couche stationnaire d'un réacteur d'essai

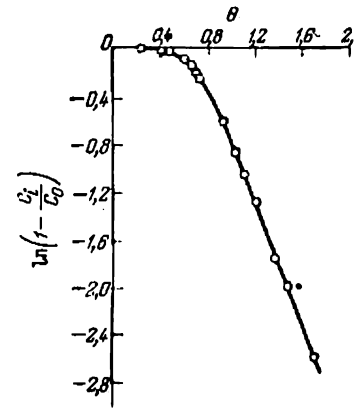


Fig. II-16. Temps de distribution de l'indicateur dans une couche stationnaire d'un réacteur d'essai en coordonnées $\ln\left(1-\frac{c_i}{c_0}\right) - \theta$

S o l u t i o n. Justifions d'abord le choix du modèle.

Choix du modèle. La construction du graphique II-16 en coordonnées $\ln\left(1-\frac{c_i}{c_0}\right) - \theta$ indique l'absence de relation linéaire; c'est pourquoi on ne peut choisir un modèle de mélange dans la partie supérieure du graphique. Les couches stationnaires sont mieux approchées par un modèle à diffusion ou en cellules. On adopte un modèle en cellules.

Etablissement de l'adéquation du modèle. Suivant l'équation (II,54), on a pour $k = 0$: $m = 11$.

Exemple II-6. A la suite de l'application d'une perturbation en forme de fonction-delta (introduction en impulsion de l'indicateur), on a obtenu les valeurs suivantes pour la concentration de l'indicateur à la sortie de l'appareil:

Temps, mn	0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5
Concentration de l'indicateur, g/m³	0	1,5	3,0	4,5	5,0	5,2	5,0	4,5
Temps, mn	20,0		22,5	25,0	27,5	30,0	32,5	35,0
Concentration de l'indicateur, g/m³	4,0		4,0	2,0	1,0	0,5	0,2	0

Le point où l'on arrête la courbe est $a = 35$ mn. Calculer le temps moyen de séjour du liquide dans l'appareil et le nombre m de cellules de mélange idéal dans l'hypothèse où le processus est représenté par un modèle en cellules.

Solution. 1. A partir des données d'expérience, on calcule d'après l'équation (II,13) la valeur du moment d'ordre un de la fonction de distribution:

$$M_1^{\mathrm{E}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \tau_i c_i}{\sum c_i} =$$

$$= \frac{(2{,}5\cdot 1{,}5)+(5{,}0\cdot 3{,}0)+(7{,}5\cdot 4{,}5)+(10{,}0\cdot 5{,}0)}{1{,}5+3{,}0+4{,}5+5{,}0+5{,}2+5{,}0+4{,}5+4{,}0+3{,}0+2{,}0+1{,}0+0{,}5+0{,}2} +$$

$$+ \frac{(12{,}5\cdot 5{,}2)+(15{,}0\cdot 5{,}0)+(17{,}5\cdot 4{,}5)+(20{,}0\cdot 4{,}0)+(22{,}5\cdot 3{,}0)}{1{,}5+3{,}0+4{,}5+5{,}0+5{,}2+5{,}0+4{,}5+4{,}0+3{,}0+2{,}0+1{,}0+0{,}5+0{,}2} +$$

$$+ \frac{(25{,}0\cdot 2{,}0)+(27{,}5\cdot 1{,}0)+(30{,}0\cdot 0{,}5)+(32{,}5\cdot 0{,}2)}{1{,}5+3{,}0+4{,}5+5{,}0+5{,}2+5{,}0+4{,}5+4{,}0+3{,}0+2{,}0+1{,}0+0{,}5+0{,}2} =$$

$$= 14{,}4 \text{ mn.}$$

2. A partir des données d'expérience, on calcule d'après l'équation (II,13) la valeur du moment d'ordre deux de la fonction de distribution:

$$M_2^{\mathrm{E}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \tau_i^2 c_i}{\sum_{i=1}^{n} c_i} =$$

$$= \frac{(2{,}5^2\cdot 1{,}5)+(5{,}0^2\cdot 3{,}0)+(7{,}5^2\cdot 4{,}5)+(10{,}0^2\cdot 5{,}0)}{1{,}5+3{,}0+4{,}5+5{,}0+5{,}2+5{,}0+4{,}5+4{,}0+3{,}0+2{,}0+1{,}0+0{,}5+0{,}2} +$$

$$+ \frac{(12{,}5^2\cdot 5{,}2)+(15{,}0^2\cdot 5{,}0)+(17{,}5^2\cdot 4{,}5)+(20{,}0^2\cdot 4{,}0)+(22{,}5^2\cdot 3{,}0)}{1{,}5+3{,}0+4{,}5+5{,}0+5{,}2+5{,}0+4{,}5+4{,}0+3{,}0+2{,}0+1{,}0+0{,}5+0{,}2} +$$

$$+ \frac{(25{,}0^2\cdot 2{,}0)+(27{,}5^2\cdot 1{,}0)+(30{,}0^2\cdot 0{,}5)+(32{,}5^2\cdot 0{,}2)}{1{,}5+3{,}0+4{,}5+5{,}0+5{,}2+5{,}0+4{,}5+4{,}0+3{,}0+2{,}0+1{,}0+0{,}5+0{,}2} =$$

$$= \frac{9934}{39{,}4} = 252 \text{ mn}^2.$$

3. On calcule la quantité x et l'on forme le système d'équations relatif aux deux inconnues m et ε (cf. p. 123):

$$x = \frac{a}{M_1^{\mathrm{E}}} = \frac{35}{14{,}4} = 2{,}43,$$

$$\left.\begin{aligned} M_1^{\mathrm{M}} &= \frac{M_1^{\mathrm{E}}}{M_1^{\mathrm{E}}} = 1, \\ M_2^{\mathrm{M}} &= \frac{M_2^{\mathrm{E}}}{(M_1^{\mathrm{E}})^2} = 1{,}21. \end{aligned}\right\}$$

On obtient un système d'équations de la forme :

$$\left.\begin{aligned} 1 &= \frac{m}{b}\left\{1-(e^{-bx})\left[\frac{(bx)^m}{m!}+\frac{(bx)^{m-1}}{(m-1)!}+\ldots+\frac{(bx)^2}{2!}+bx+1\right]\right\}, \\ 1{,}21 &= \frac{(m+1)\,m}{b^2}\left\{1-(e^{-bx})\left[\frac{(bx)^{n+1}}{(m+1)!}+\frac{(bx)^n}{m!}+\ldots+bx+1\right]\right\}, \end{aligned}\right\}$$

où $b = m\varepsilon$; $\varepsilon = \dfrac{M_1^{\mathrm{E}}}{V/V_{\mathrm{v}}}$.

La résolution numérique de ce système donnera : $m = 4$; $b = 3{,}84$.
De la relation $b = m\varepsilon$, on tire $\varepsilon = 3{,}84 : 4 = 0{,}96$. D'où

$$\frac{V}{V_{\mathrm{v}}} = \frac{M_1^{\mathrm{E}}}{\varepsilon} = \frac{14{,}4}{0{,}96} = 15 \text{ mn}.$$

Donc, le temps moyen de séjour du liquide dans l'appareil est $V/V_{\mathrm{v}} = 15$ mn tandis que le nombre de cellules est $m = 4$.

4. Optimisation des processus avec emploi de modèles mathématiques

L'optimisation d'un processus quelconque consiste à trouver l'optimum d'une fonction donnée, qui correspond aux conditions optimales de conduite de ce processus.

Pour évaluer l'optimum, il faut avant toute chose choisir le *critère d'optimisation*. Suivant les conditions concrètes, on peut prendre pour critère d'optimisation un critère technologique, comme par exemple le maximum de production enlevée par unité de volume de l'appareil, ou un critère économique, comme le coût minimal du produit pour une productivité donnée, ou d'autres critères encore.

Sur la base du critère d'optimisation choisi, on forme ce qu'on appelle la *fonction économique*, ou *fonction d'utilité*, qui traduit la façon dont le critère d'optimisation dépend des paramètres qui influent sur sa valeur. Le problème de l'optimisation se ramène à trouver l'extremum (maximum ou minimum) de la fonction économique.

Il est bon de noter que la question de l'optimisation se pose dans les cas où, étant donné deux ou plusieurs caractéristiques qualitatives qui influent de façon différente sur des processus variables, il faut résoudre par un compromis le problème de la caractéristique à améliorer de préférence, en équilibrant l'influence de l'une par celle de l'autre. Par exemple, on équilibre l'efficacité du processus par sa productivité, la qualité par la quantité, les stocks d'unités de produit par leur réalisation, la productivité par les dépenses, etc.

Pour les processus ou les systèmes à commande automatique, on distingue deux stades d'optimisation ; l'optimisation statique et l'optimisation dynamique (cf. p. 76).

L'*optimisation statique* résout les questions de création et de réalisation du modèle optimal d'un processus, et l'*optimisation dynamique*, les questions de création et de réalisation du système de commande optimale de ce processus.

Suivant le caractère des modèles mathématiques considérés, on adopte différentes méthodes mathématiques d'optimisation. Beaucoup d'entre elles se réduisent à trouver le minimum ou le maximum de la fonction économique. Les lignes le long desquelles cette fonction garde une valeur constante lorsque varient les paramètres qui s'y introduisent sont appelées l i g n e s d e c o n t o u r ou d e n i v e a u. La fig. II-17 représente une surface de réponse exprimant la variation de la sortie d'un produit en fonction de la température et de la pression. Les lignes de contour fermées donnent les valeurs de la sortie pour diverses valeurs des températures et des pressions.

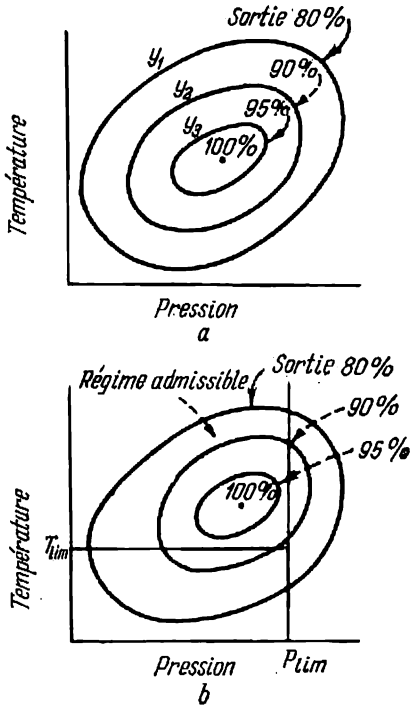


Fig. II-17. Surface de réponse exprimant la variation de la sortie de produit en fonction de la température et de la pression :
a — sans contraintes ; *b* — avec contraintes

Les lignes de niveau relatives à des valeurs différentes de la fonction économique ne se coupent pas. L'intérieur de la ligne de niveau correspondant à un nombre déterminé y_1 (sortie de produit) contient dans leur intégralité les lignes de niveau correspondant aux nombres y supérieurs à y_1 dans le cas d'un maximum, et inférieurs à y_1 dans le cas d'un minimum. La fonction économique peut être donnée soit sans contraintes, soit avec des contraintes sur les valeurs de certains paramètres. La fig. II-17, *b* représente la surface de réponse d'une fonction économique sur laquelle on impose pour contraintes les limites T_{lim} et P_{lim} de la variation des températures et des pressions influant sur la sortie du produit.

Le tableau II-3 systématise les méthodes d'optimisation qui sont employées.

En procédant au choix de la méthode d'optimisation, on doit prendre en considération les difficultés de calcul qui peuvent survenir : volume des calculs, complexité de la méthode elle-même, dimensions du problème, etc. Il est utile de faire dans la mesure du possible des évaluations préliminaires sur la position de l'optimum d'un problème concret quel qu'il soit. Pour cela, il est nécessaire d'examiner les liaisons initiales et les relations fondamentales entre les variables. Pour réduire les dimensions du problème, on utilise souvent un procédé d'explicitation des variables les plus importantes.

Tableau II-3

Systématisation des méthodes d'optimisation applicables aux processus de la technologie chimique

Méthodes d'optimisation	Caractère du processus et problèmes à résoudre
Méthodes analytiques	
Recherche analytique de l'extremum	Processus déterministes décrits par des fonctions différentiables.
Méthode des multiplicateurs de Lagrange	Precessus déterministes décrits par des fonctions différentiables avec contraintes en forme d'égalités.
Méthodes variationnelles	Critères d'optimalité en forme de fonctionnelles. Résolution des équations d'Euler. Réacteurs adiabatiques à plusieurs couches. Régime optimal de température des réactions exothermiques réversibles en couches de déplacement idéal ; régime optimal de température des réacteurs chimiques en présence de contraintes sur le domaine de variation des températures, etc.
Principe du maximum de Pontriaguine	Large classe de problèmes (en particulier, problèmes de commande optimale).
Méthodes de programmation mathématique	
Programmation géométrique	Optimisation des fonctions algébriques.
Programmation linéaire	Problèmes typiques : problème de fabrication avec gain maximal de différents produits pour différents types de matières premières ; problème d'emploi optimal de l'équipement ; problème de transport.
Programmation dynamique	Processus à plusieurs stades : processus de rectification, d'extraction, d'absorption. Cascade de réacteurs, couches adiabatiques à plusieurs sections, interactions dans une chaîne d'appareils, etc. Processus markoviens.
Méthodes du gradient	
Toutes les variantes	Les plus générales des méthodes d'optimisation des fonctions linéaires et non linéaires, sans contraintes et avec contraintes linéaires et non linéaires. La plupart des processus complexes de la technologie chimique ; systèmes séparés et cascade d'appareils avec liaisons croisées.
Méthodes automatiques avec modèles à autoréglage	
Toutes les variantes	Systèmes complexes de la technologie chimique.
Méthodes statistiques	
Analyse de régression	Systèmes à description non déterministe.
Analyse de corrélation	Optimisation et planification de l'expérience.
Méthodes de Brandon, de Box et Wilson, etc.	

Il est rationnel de n'employer que des schémas de calcul du même type. En employant les calculateurs, on parvient à l'aide de sous-programmes standard à simplifier les calculs, et l'on n'a à créer un programme spécial que pour les fonctions économiques (par exemple, dans la programmation dynamique).

Il ne semble pas possible d'exposer des règles de simplification des problèmes qui valent pour tous les cas imaginables ; il faut chaque fois aborder le choix de la méthode d'optimisation et la résolution des problèmes en partant de la nature concrète du problème lui-même. On résume ci-dessous l'essentiel des principes des diverses méthodes d'optimisation qui sont le plus largement employées en chimie et en technologie chimique.

Méthodes analytiques d'optimisation

Les méthodes analytiques sont des méthodes classiques permettant de déterminer la valeur extrémale d'une fonction (minimum ou maximum). On les emploie lorsque les fonctions à optimiser sont données analytiquement et lorsque le nombre de variables indépendantes est peu élevé. Quand le nombre de variables est grand, il apparaît ce que l'on nomme la barrière du nombre de dimensions, et l'application des méthodes analytiques devient alors difficile. Des difficultés analogues sont suscitées par l'existence de contraintes. En conséquence, les méthodes analytiques sont en pratique d'un emploi assez limité. On donne ci-dessous une brève description de ces méthodes. Pour plus de commodité, le principe du maximum sera exposé après les méthodes d'optimisation par le gradient.

Pour déterminer l'optimum dans les problèmes où ce sont des fonctions inconnues qui constituent les variables indépendantes, on peut employer les *méthodes variationnelles* (cf. tableau II-3). Alors, le problème se réduit à trouver l'extremum d'une fonctionnelle dépendant d'une ou de plusieurs fonctions inconnues.

La recherche analytique de l'extremum (cf. tableau II-3) pour une fonction économique continue $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, où $x_1, x_2, \ldots, x_n$ sont les variables indépendantes, se ramène à l'annulation de ses dérivées partielles :

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i = 0. \qquad \text{(II,73)}$$

Comme les différentielles dx_i peuvent être choisies indépendamment l'une de l'autre, on a :

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{dF}{dx_i} = 0 \quad i = 1, 2, \ldots, n. \qquad \text{(II,74)}$$

La méthode classique d'analyse d'une fonction d'un paramètre indépendant $F(x_1)$ permet de trouver les coordonnées des points des

extrema à partir de la condition $F'(x_1) = 0$. Ce faisant, le genre de l'extremum est identifié d'après les règles connues concernant la dérivée seconde :

$$\left.\begin{array}{l} \text{si } F''(x_1) > 0, \ \min^+ \\ \text{si } F''(x_1) < 0, \ \max^- \end{array}\right\}. \qquad \text{(II,75)}$$

Pour $F''(x_1) = 0$, il faut faire l'analyse du comportement de $F''(x_1)$ dans le voisinage du point considéré ou bien chercher les dérivées d'ordre supérieur. Alors, si la première dérivée d'ordre supérieur qui est non nulle est d'ordre pair, on a un extremum ; par contre, si c'est d'abord une dérivée d'ordre impair qui diffère de zéro, il n'y a pas d'extremum. Ainsi, pour une parabole cubique, on n'aura ni maximum, ni minimum :

$$y = x^3, \quad y' = 3x^2 = 0,$$
$$y'' = 6x = 0, \quad y''' = 6 \neq 0.$$

Si le nombre de variables est supérieur à un, les difficultés liées à la recherche de l'extremum deviennent considérables. Pour une fonction de deux variables $F(x_1, x_2)$, on a $F'_{x_1}(x_1, x_2) = 0$ et $F'_{x_2}(x_1, x_2) = 0$, chaque couple de valeurs donnant un point. Pour tester la présence d'un extremum, on calcule l'expression

$$\Delta = F''_{x_1x_1}F''_{x_2x_2} - (F''_{x_1x_2})^2. \qquad \text{(II,75a)}$$

Si $\Delta > 0$, il y a extremum ; si $\Delta < 0$, il n'y a pas d'extremum ; on a un maximum pour $F''_{x_1x_2} < 0$ et un minimum pour $F''_{x_1x_1} > 0$.

Méthode des multiplicateurs de Lagrange. On emploie généralement cette méthode quand des contraintes du type égalité sont imposées aux variables. Ainsi donc, s'il est demandé de trouver l'extremum d'une fonction $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ en présence de contraintes du type égalité sur les variables indépendantes, soit $f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0$ $(i = 1, \ldots, m;\ m < n)$, on introduit, pour résoudre ce problème, la fonction auxiliaire

$$\varphi(x_1, \ldots, x_n, \lambda_1, \ldots, \lambda_m) = F(x_1x_2, \ldots, x_n) + \\ + \sum_{i=1}^{m} \lambda_i f_i(x_1, \ldots, x_n), \qquad \text{(II,76)}$$

où les λ_i $(i = 1, \ldots, m)$ sont les multiplicateurs indéterminés de Lagrange.

Dans ce cas, les points des extrema de la fonction $F(x_1, \ldots, x_n)$ sont déterminés par résolution du système d'équations obtenu en annulant les dérivées de la fonction $\varphi(x_1, \ldots, x_n; \lambda_1, \ldots, \lambda_m)$ par rapport à toutes les variables indépendantes x_k $(k = 1, \ldots, n)$ et à tous les multiplicateurs de Lagrange λ_i $(i = 1, \ldots, m)$.

Le système d'équations ainsi trouvé,

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial\varphi(x_1, \ldots, x_n, \lambda_1, \ldots, \lambda_m)}{\partial x_k} = 0 \quad k = 1, \ldots, n \\ &\frac{\partial\varphi(x_1, \ldots, x_n, \lambda_1, \ldots, \lambda_m)}{\partial \lambda_i} = f_i(x_1, \ldots, x_n) = 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,77)}$$

$$i = 1, \ldots, m,$$

comporte $n + m$ équations, desquelles on peut exclure les m multiplicateurs de Lagrange, qui ont un rôle auxiliaire ; on peut alors trouver à partir de ces équations les coordonnées des points des extrema x'_k ($k = 1, \ldots, n$), qui peuvent être plusieurs dans le cas général, c'est-à-dire $l = 1, 2, \ldots, n$.

Chaque contrainte ajoute une équation et introduit un nouveau multiplicateur de Lagrange. Il convient de noter qu'on utilise aussi les multiplicateurs de Lagrange comme moyen auxiliaire pour résoudre par des méthodes spéciales les problèmes d'autres classes avec contraintes du type égalité, par exemple en calcul variationnel et en programmation dynamique. L'emploi des multiplicateurs de Lagrange est particulièrement efficace dans la méthode de programmation, où ils contribuent quelquefois à abaisser la dimension du problème à résoudre.

Exemple II-7[7]. Déterminer les dimensions d'un bac parallélépipédique ouvert de 1000 m³ de capacité de façon à obtenir la surface minimale pour le fond et les parois. Le volume du bac est $V = lbh$, où l est sa longueur, b sa largeur et h sa hauteur.

Solution. Fonction économique: minimiser la surface, c'est-à-dire la fonction

$$F(l, b, h) = 2hb + lb + 2hl.$$

Contraintes: $f(l, b, h) = 0$, ou $f(l, b, h) = lbh - V$.
La fonction auxiliaire est de la forme

$$\varphi = (l, b, h, \lambda) = F(l, b, h) + \lambda(lbh - V)$$

ou

$$\varphi = (l, b, h, \lambda) = 2hb + lb + 2hl + \lambda(lbh - V).$$

On calcule les dérivées partielles par rapport à l, b, h et λ:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial l} = b + 2h + \lambda bh = 0, \qquad \text{(a)}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial b} = 2h + l + \lambda lh = 0, \qquad \text{(b)}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial h} = 2b + 2l + \lambda lb = 0, \qquad \text{(c)}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial \lambda} = lbh - V = 0. \qquad \text{(d)}$$

Pour trouver les valeurs de l, b, h et λ, on résout le système d'équations obtenu. On tire de l'équation (a):

$$\lambda = \frac{-(b + 2h)}{bh}. \qquad \text{(e)}$$

En portant la valeur de λ dans l'équation (b) et en résolvant cette équation par rapport à b, on obtient : $b = 1$. De l'équation (c), on tire $\lambda = -4/b$. De l'équation (a) résulte que $b = 2h$. Par conséquent,

$$V = lbh = (b)(b)\left(\frac{b}{2}\right) = \frac{b^3}{2} = 1000 \text{ m}^3,$$

d'où $l = 12{,}6$ m ; $b = 12{,}6$ m et $h = 6{,}3$ m.

Programmation mathématique

Programmation géométrique. Cette méthode est applicable à la minimisation des expressions algébriques de la forme

$$F(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{j=1}^{l} C_j P_j(x_1, x_2, \ldots, x_n), \qquad \text{(II,78)}$$

où les C_j sont des constantes positives, et

$$P_j(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{i=1}^{n} x_i^{a_{ij}} = x_1^{a_{1j}}, x_2^{a_{2j}}, \ldots, x_n^{a_{nj}}, \qquad \text{(II,79)}$$

où les a_{ij} sont des nombres réels.

La programmation géométrique se fonde sur un théorème de la moyenne, selon lequel la moyenne arithmétique de nombres positifs est toujours supérieure ou égale à leur moyenne géométrique, soit

$$\left(\frac{1}{2}\right) y_1 + \left(\frac{1}{2}\right) y_2 \geqslant (y_1 y_2)^{1/2}. \qquad \text{(II,80)}$$

Les quantités δ_i étant caractérisées par

$$\delta_1 + \delta_2 + \ldots + \delta_m = 1, \qquad \text{(II,81)}$$

on peut généraliser l'inégalité (II,80) de la façon suivante :

$$\delta_1 y_1 + \delta_2 y_2 + \ldots + \delta_m y_m \geqslant y_1^{\delta_1} y_2^{\delta_2} \ldots y_m^{\delta_m}. \qquad \text{(II,82)}$$

D'après l'inégalité (II,82), on peut écrire :

$$M = M_1 + M_2 + \ldots + M_m = \delta_1\left(\frac{M}{\delta_1}\right) + \delta_2\left(\frac{M}{\delta_2}\right) + \ldots +$$
$$+ \delta_m\left(\frac{M}{\delta_m}\right) \geqslant \left(\frac{M_1}{\delta_1}\right)^{\delta_1}\left(\frac{M_2}{\delta_2}\right)^{\delta_2} \ldots \left(\frac{M_m}{\delta_m}\right)^{\delta_m}, \qquad \text{(II,83)}$$

où $M_1, M_2, \ldots, M_m$ sont des nombres positifs et $\delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_m$ sont liés par la relation (II,81).

Dans le cas général, les nombres M_j sont des fonctions de plusieurs variables $x_1, x_2, \ldots, x_n$; alors, le premier membre de la relation (II,83) est fonction des seules variables x_i ($i = 1, 2, \ldots, n$) tandis que le second membre est fonction des x_i ($i = 1, 2, \ldots, m$) et des δ_i ($j = 1, 2, \ldots, m$).

Prenons maintenant pour M_j l'expression

$$M_j = C_j P_j(x_1, x_2, \ldots, x_n) = C_j (x_1)^{a_{1j}}, (x_2)^{a_{2j}}, \ldots, (x_n)^{a_{nj}}, \qquad \text{(II,84)}$$

où tous les x_i sont positifs ou nuls ($i = 1, 2, \ldots, n$).

Selon l'égalité (II,84), la grandeur M définie par la relation (II,83) est égale à la valeur de $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ tirée de la relation (II,78).

Compte tenu de (II,84), on peut écrire la relation (II,83) sous la forme suivante:

$$F(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{j=1}^{m} C_j \prod_{i=1}^{n} x_i^{a_{ij}} \geqslant \prod_{j=1}^{m} \left(\frac{C_j}{\delta_j}\right) \left(\prod_{i=1}^{n} x_i^{a_{ij}}\right)^{\delta_j}. \qquad \text{(II,85)}$$

La fonction $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ atteint son minimum dans le cas où l'on obtient une égalité dans l'équation (II,85), ce qui est possible lorsqu'on remplit les conditions suivantes:

$$\sum_{j=1}^{m} a_{ij}\delta_j = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \qquad \text{(II,86)}$$

Ainsi, les nombres δ_j doivent satisfaire aux conditions (II,81) et (II,86). Par suite, la résolution du problème de minimisation de la fonction $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ se réduit à trouver pour la fonction

$$u = \prod_{j=1}^{m} \left(\frac{C_j}{\delta_j}\right) \left(\prod_{i=1}^{n} x_i^{a_{ij}}\right)^{\delta_j} \qquad \text{(II,87)}$$

des quantités δ_j qui vérifient les équations (II,81) et (II,86), soit:

$$\delta_1 + \delta_2 + \ldots + \delta_m = \sum_{j=1}^{m} \delta_j = 1,$$

$$a_{i1}\delta_1 + a_{i2}\delta_2 + \ldots + a_{im}\delta_m = \sum_{j=1}^{m} a_{ij}\delta_j = 0,$$

$$i = 1, 2, \ldots, m.$$

Alors, dans la relation (II,85), on arrive à une égalité, de sorte que $u = F^*$, où F^* est la valeur minimale de $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

Cette méthode présente un avantage essentiel en ceci qu'elle permet de ramener à la résolution d'un système d'équations algébriques linéaires un problème compliqué d'optimisation d'une relation non linéaire. En outre, à l'issue du calcul des nombres δ, la valeur minimale du critère d'optimalité est déterminée d'emblée sans qu'il soit nécessaire de calculer les valeurs des variables qui fournissent ce minimum.

Exemple II-8[8]. Calculer, en utilisant la méthode de programmation géométrique, le nombre de cycles nécessaire pour filtrer un volume V_t en un temps total de filtration minimal.

La durée d'un cycle de filtration est

$$\theta = \theta_f + \theta_w + \theta_d,$$

où θ_f est le temps de filtration, θ_w le temps de lavage, θ_d le temps de déchargement et de nettoyage du filtre.

Pour une filtration à pression constante, le temps de filtration du volume V_t est

$$n\theta = nKV_c^2,$$

où $V_c = V_t/n$ est le volume du filtrat traité en un cycle, n le nombre de cycles, K un coefficient de proportionnalité.

Si le volume d'eau de lavage est proportionnel à V_c, le temps nécessaire au lavage sera

$$n\theta_w = \beta nKV_c^2,$$

où β est un coefficient de proportionnalité.

Le temps nécessaire au déchargement et à l'épuration est égal à $n\theta_d$.

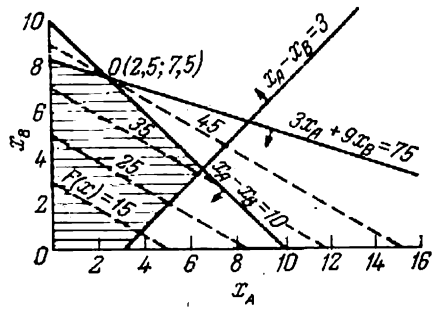


Fig. II-18. Exemple de résolution d'un problème par la méthode de la programmation linéaire

Ainsi, la durée totale de traitement d'un filtrat de volume V_t est

$$\theta_t = (KV_t^2 + \beta KV_t^2)\frac{1}{n} + \theta_d n.$$

La résolution du problème d'optimisation nécessite de calculer le nombre n de cycles pour lequel θ_t sera minimal.

Solution. Posons $A = KV_t^2 + \beta KV_t^2$; alors, le temps de traitement du volume V_t sera

$$\theta_t = An^{-1} + \theta_d n.$$

On écrit la fonction u:

$$u = \left(\frac{A}{\delta_1}\right)^{\delta_1}\left(\frac{\theta_d}{\delta_2}\right)^{\delta_2}.$$

On note les conditions sur les quantités δ_j:

$$\left.\begin{aligned} \delta_1 + \delta_2 &= 1, \\ (-1)\,\delta_1 + (+1)\,\delta_2 &= 0. \end{aligned}\right\}$$

La résolution de ce système par rapport à δ_1 et δ_2 donne $\delta_1 = \delta_2 = 1/2$. Ainsi, la valeur de la durée minimale de filtration sera

$$\theta_{t\,\min} = u = (4A\theta_d)^{1/2} = 2\,(A\theta_d)^{1/2}.$$

De plus, l'égalité $\delta_1 = \delta_2$ montre que pour obtenir la durée minimale de filtration, il faut que le temps de déchargement et d'épuration θ_d soit égal à

la somme des temps de filtration et de lavage, $\theta_f + \theta_w$. Le nombre de cycles est calculé à partir de cette condition:

$$(A\theta_d)^{1/2} = An_{\text{opt}}^{-1} = \theta_d n_{\text{opt}}, \text{ d'où}$$

$$n_{\text{opt}} = \left(\frac{A}{\theta_d}\right)^{1/2}.$$

Programmation linéaire. Rechercher l'extremum du critère d'optimalité dans les problèmes dont les équations sont linéaires, telle est la mission de la méthode de programmation linéaire. La fonction économique s'exprime alors sous la forme

$$F = c_1x_1 + c_2x_2 + \ldots + c_nx_n. \qquad \text{(II,88)}$$

Les contraintes sont alors données par des inégalités linéaires:

$$a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \ldots + a_{im}x_m \geqslant b_i, \qquad \text{(II,89)}$$

$$x_1, \ldots, x_n \geqslant 0, \qquad \text{(II,90)}$$

où les x sont les paramètres à optimiser.

Les problèmes de programmation linéaire les plus typiques sont les suivants:

1. Le problème de la fabrication avec gain maximal de différents produits pour différents types de matières premières.

2. Le problème d'emploi optimal de l'équipement. Par exemple, on doit en un temps τ sortir N_1 unités du produit P_1 et N_2 unités du produit P_2; pour cela, on utilise deux installations A et B dont la puissance et le coût diffèrent. Il s'agit d'organiser le processus de telle façon que les dépenses dues à l'exploitation de l'équipement soient minimales.

3. Le problème de transport. Il faut transporter un produit des points A_1 et A_2 aux points de consommation B_1, B_2 et B_3 de la façon la plus économique. Le plan doit être réalisé avec un coût des transports minimal. La résolution s'effectue par une méthode itérative ou par la méthode du simplexe.

Pour les problèmes à deux dimensions, la méthode du simplexe consiste à déplacer une droite parallèlement à elle-même (cf. fig. II-18). Pour un problème à n dimensions, le système d'inégalités définit les frontières d'un polyèdre convexe, et ce n'est pas une droite, mais un hyperplan qui se déplace parallèlement à soi-même. La solution, si elle est unique, se trouve toujours sur un sommet; sinon, elle recouvre une arête du polyèdre. L'algorithme des approximations successives est placé dans le programme destiné au calculateur.

Exemple II-9[9]. Supposons que soient fabriqués deux produits A et B dont le coût à l'unité est respectivement de 3 et 5 roubles. Trouver le bénéfice maximal et le nombre d'unités de chaque produit x_A et x_B qui lui correspond. On résoudra ce problème à deux dimensions par la méthode de programmation linéaire.

La fonction qu'il est nécessaire de maximiser est de la forme

$$F(x) = 3x_A + 5x_B.$$

Les contraintes linéaires s'énoncent de la façon suivante. Les conditions dans lesquelles s'effectue le processus contraignent à respecter l'inégalité $x_A - x_B \leqslant 3$. La production comporte des contraintes sur le nombre total de produits A et B à fabriquer: $x_A + x_B \leqslant 10$. La dépense initiale de matières premières est limitée par la relation $3x_A + 9x_B \leqslant 75$. L'inégalité $x_A, x_B \geqslant 0$ est également une condition nécessaire.

Solution. La fig. II-18 représente la résolution graphique du problème. Les contraintes sont figurées par des lignes en traits pleins et les différentes valeurs de la fonction économique par des lignes en pointillés. Tout point situé à l'intérieur de la surface hachurée satisfait aux contraintes linéaires, et comme la résolution se passe dans le quadrant positif, la dernière condition du problème est aussi vérifiée. On trouvera le maximum de la fonction économique sur la ligne en pointillés passant par le point O, lequel, étant point extrémal de la surface hachurée, satisfait donc aussi aux contraintes adoptées. L'optimum représente un bénéfice de 45 roubles sur une production de A en quantité $x_A = 2{,}5$ unités et de B en quantité $x_B = 7{,}5$ unités.

Programmation dynamique. Cette méthode est employée pour les processus à plusieurs stades, qui sont caractérisés par une suite de résolutions où l'état du système dépend seulement du pas précédent, et non des pas réalisés antérieurement.

On utilise dans de tels cas un principe d'optimalité qui s'énonce de la façon suivante: la stratégie optimale a pour propriété que quels que soient l'état initial et la décision initiale, les décisions suivantes doivent être prises en partant de la stratégie optimale concernant l'état obtenu à la suite de la première décision [10, 12].

L'idée fondamentale de la programmation dynamique est que lorsqu'un courant quelconque se modifie à chaque stade du processus, alors, si au dernier stade le régime de travail (indépendamment du régime de travail à tous les autres stades) n'est pas optimal relativement au courant qui y parvient, le régime global du processus, pris avec tous ses stades, ne saurait être lui non plus optimal.

L'emploi de la méthode de programmation dynamique consiste pour un stade à déterminer le régime de travail qui maximise le revenu, à ce stade et à tous les stades suivants, pour tous les états possibles du courant qui y parvient. Le régime optimal de l'ensemble du processus est déterminé stade par stade en commençant, généralement, par le dernier.

Ainsi, la méthode de programmation dynamique présuppose un découpage en stades ou en degrés du processus à analyser, et ce dans le temps ou l'espace. On peut prendre pour stade l'unité de temps (minute ou heure), l'élément unité d'équipement (plateau dans une colonne de distillation ou réacteur dans une chaîne de réacteurs, etc.).

Dans tous les cas, le stade ou le degré constitue une abstraction mathématique, dont on se sert pour représenter sous forme discrète une variable continue. L'état du système est caractérisé par l'ensemble des variables qui le décrivent à un stade quelconque du processus.

La fig. II-19 représente un processus à plusieurs stades (N est le nombre total de stades dans le processus). Chaque stade est caracté-

risé par une variable x et dispose d'entrées et de sorties. La variable x est optimisée à l'aide des actions de commande y.

L'équation fondamentale de la programmation dynamique est une équation fonctionnelle du type

$$F_N(x) = \max_{y_{N-1}} [\varphi_N(y_N) + F_{N-1}(x - y_N)], \qquad \text{(II,91)}$$

où $F_N(x)$ est la fonction à optimiser dans le processus à N stades et où l'indice N dénote le nombre de stades par lesquels le processus a encore à passer; x est l'état du système au stade N.

Le symbole « max » est associé à la variable y_N, ce qui signifie que la maximisation est obtenue en choisissant la valeur convenable

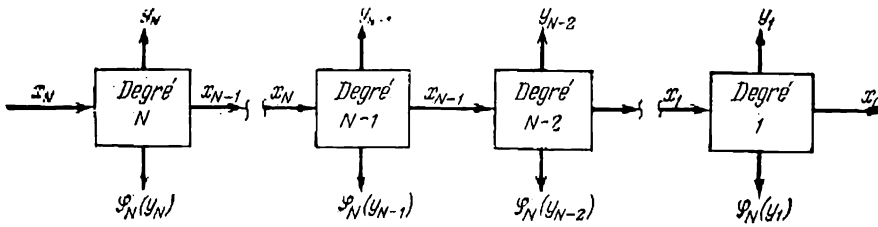


Fig. II-19. La méthode de programmation dynamique

de y_N dans l'intervalle $0 - x$. Le terme $\varphi_N(y_N)$ exprime le gain obtenu au $N^{\text{ème}}$ stade pour un choix judicieux de y_N dans cet intervalle.

Le terme $F_{N-1}(x - y_N)$ représente la valeur de la fonction à optimiser aux $N - 1$ stades suivants, après que l'on ait choisi y_N.

Désignons par y_N^* la valeur optimale choisie pour y_N. Alors, si l'état du système varie de x, au stade N, à $x - y_N^*$ au stade $N - 1$, la valeur optimale atteinte par la fonction après qu'elle soit passée par les $N - 1$ stades restants sera donnée par l'expression $F_{N-1}(x - y_N^*)$. Cette expression est le gain résultant obtenu après qu'on ait accompli les $N - 1$ stades restants en partant de l'état $x - y_N^*$; elle peut être trouvée d'après l'équation

$$F_{N-1}(x - y_N^*) = \max_{y_{N-1}} [\varphi_N(y_{N-1}) + F_{N-2}(x - y_N^* - y_{N-1})]. \qquad \text{(II,92)}$$

Il résulte de cette dernière équation que le choix de y_{N-1} se limite à un intervalle de valeurs allant de 0 à $x - y_N^*$, puisque la valeur initiale a décru jusqu'à $x - y_N^*$ à la suite du choix de la quantité y_N^* en vue de la production au $N^{\text{ème}}$ stade. La stratégie de résolution est exprimée par le système des valeurs y_i choisies, qui sont les termes de l'équation (II,91), où $i = 1, 2, \ldots, N$; ce système donne la solution de l'équation fonctionnelle. La stratégie optimale est exprimée par le système des fonctions y_i qui maximisent le second membre de l'équation (II,91) pour $i = 1, 2, \ldots, N$, à savoir: $y_1^*, y_2^*, \ldots, y_N^*$.

Il est souvent plus important de connaître le caractère de la stratégie optimale que la valeur de la fonction à optimiser. La suite des décisions y_i, ou stratégie, est obtenue elle aussi comme une fonction du numéro de stade i, au cours de la détermination de la fonction $F_N(x)$ et en même temps qu'elle. A cette fin, on prend l'état initial x. La première décision est le choix de $y_N = y_N^*$. Les autres relations sont déterminées en partant de l'expression de $F_{N-1}(x - y_N^*)$.

La résolution des équations fonctionnelles est généralement effectuée par des méthodes numériques. On utilise souvent pour les calculs l'ordre suivant lorsqu'on travaille sur calculateur : on cherche d'abord $F_1(x)$, puis, d'après la valeur trouvée pour cette fonction, on détermine par l'équation (II,91) la fonction $F_2(x)$; on calcule ensuite $F_3(x)$ à partir de $F_2(x)$ et ainsi de suite.

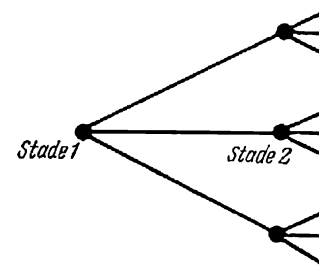


Fig. II-20. Processus à deux stades

L'exemple suivant rendra plus clair les avantages de la méthode de programmation dynamique. Considérons un processus à N stades dans lequel K décisions sont prises à chaque stade (cf. fig. II-20, où $K = 3$ et $N = 2$). Pour chaque décision pouvant être adoptée au $N^{\text{ème}}$ stade, on a K décisions qui peuvent être adoptées au $(N - 1)^{\text{ème}}$ stade. Pour chaque décision pouvant être adoptée au $(N - 1)^{\text{ème}}$ stade, il existe K décisions qui peuvent être adoptées au $(N - 2)^{\text{ème}}$ stade, etc. Ainsi, pour trouver la solution optimale, il faut avant de commencer le processus faire la discussion de toutes les voies de résolution possibles, qui sont au nombre de K^N. Bien qu'une telle discussion soit en principe possible, elle est pratiquement irréalisable pour des valeurs suffisamment élevées de K et N, même en cas d'emploi des calculateurs les plus rapides.

La programmation dynamique élimine la nécessité de discuter simultanément la totalité des K^N solutions ; elle considère successivement et séparément chaque stade, pour lequel elle choisit la meilleure parmi les K décisions. Le recours à cette méthode nécessite de discuter NK combinaisons seulement au lieu de K^N. Par exemple, pour $K = 3$ et $N = 10$, la procédure habituelle exige la discussion de $3^{10} \approx 5{,}9 \cdot 10^4$ combinaisons, alors que la méthode de programmation dynamique n'en exige que 30. Si l'on considère encore un processus où $K = 3$ et $N = 100$, alors la méthode habituelle demande la discussion de $3^{100} \approx 5{,}15 \cdot 10^{47}$ combinaisons contre 300 seulement si l'on emploie la méthode de programmation dynamique. Par conséquent, la programmation dynamique réduit fortement le volume des calculs et facilite la résolution du problème.

La méthode de programmation dynamique a les défauts suivants :

1. Elle est utilisée pour optimiser ou minimiser des fonctions, mais

ne dit rien sur la façon dont il faut effectuer l'optimisation (choix des valeurs des y_N).

2. Son emploi se complique pour les processus comportant des recyclages.

3. En raison de difficultés de calcul, elle est d'une application limitée lorsque apparaissent des problèmes à plusieurs dimensions.

Exemple II-10[13]. Trouver par la méthode de programmation dynamique le volume total minimal d'une cascade isotherme et les volumes de chacun de ses trois réacteurs de mélange pour une réaction simple du premier ordre. Le degré de transformation final est $x_{A3} = 1 - \frac{c_{A3}}{c_{A0}} = 0{,}9$.

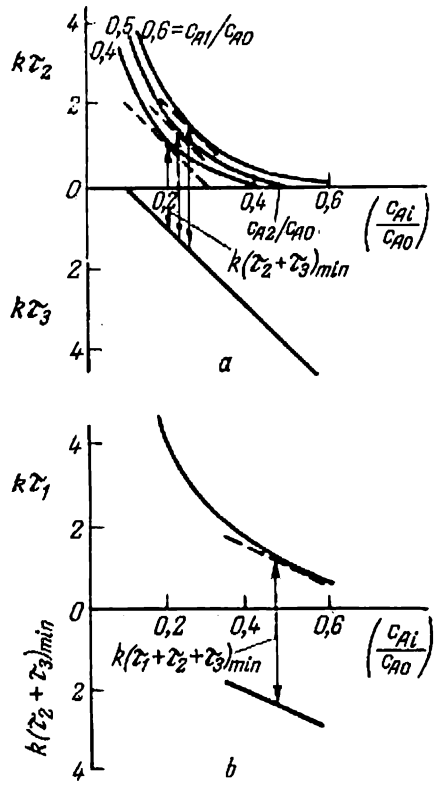


Fig. II-21. Détermination du volume total minimal d'une cascade de réacteurs isothermes

S o l u t i o n. On forme le bilan de matière pour les réacteurs (p. 118), numérotés 1, 2 et 3 suivant la marche du courant:

$$\frac{c_{A1}}{c_{A0}} = \frac{1}{1+k\tau_1}, \quad \frac{c_{A2}}{c_{A1}} = \frac{1}{1+k\tau_2},$$

$$\frac{c_{A3}}{c_{A2}} = \frac{1}{1+k\tau_3}.$$

Nous exprimerons $k\tau_3$ en partant du dernier (troisième) réacteur. Alors,

$$k\tau_3 = \frac{c_{A2}}{c_{A3}} - 1 = \frac{c_{A2}}{c_{A0}} \cdot \frac{c_{A0}}{c_{A3}} - 1 = \frac{c_{A2}}{c_{A0}} \cdot \frac{1}{0{,}1} - 1.$$

La relation obtenue est représentée par une droite dans la moitié inférieure de la fig. II-21.

Pour le second réacteur, nous exprimerons $k\tau_2$. Alors,

$$k\tau_2 = \frac{c_{A1}}{c_{A2}} - 1 = \frac{c_{A1}}{c_{A0}} \cdot \frac{c_{A0}}{c_{A2}} - 1.$$

La relation obtenue est représentée sous la forme d'une famille d'hyperboles dans la moitié supérieure de la fig. II-21, avec le rapport c_{Ai}/c_{A0} comme paramètre. La valeur minimale $k(\tau_2 + \tau_3)_{min}$ est trouvée graphiquement (fig. II-21, *a*) en tant que distance minimale entre les hyperboles et la droite inclinée.

La valeur minimale de la fonction économique $k(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)_{min}$ est déterminée par une construction analogue, en tant que distance minimale entre les deux courbes (fig. II-21, *b*) pour la valeur correspondante de c_{Ai}/c_{A0}.

On a, conformément aux constructions indiquées:

$$k(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)_{min} = 3{,}45,$$
$$k(\tau_2 + \tau_3)_{min} = 2{,}30,$$
$$k(\tau_3)_{min} = 1{,}15$$

et, pour $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$:

$$\frac{c_{A1}}{c_{A0}} = \frac{c_{A2}}{c_{A1}} = \frac{c_{A3}}{c_{A2}} = 0{,}465.$$

Optimisation par les méthodes du gradient

Les méthodes d'optimisation par le gradient se rattachent aux méthodes numériques du type méthodes de recherche optimale. Ces méthodes, universelles, sont bien adaptées aux calculateurs numériques modernes ; elles sont très efficaces dans la plupart des cas où l'on recherche, avec ou sans contraintes, la valeur extrémale de fonctions non linéaires, et aussi quand on ne connaît pas du tout la forme analytique de la fonction. Pour ces raisons, les méthodes du gradient ou de recherche optimale sont largement employées dans la pratique.

Ces méthodes consistent pour l'essentiel à déterminer les valeurs des variables indépendantes qui donnent les plus grandes variations de la fonction économique, ce à quoi l'on parvient en se mouvant le long du gradient, qui est orthogonal à la surface de contour au point considéré.

Les différentes méthodes de recherche diffèrent l'une de l'autre, en gros, par le procédé de détermination de la direction du déplacement vers l'optimum, par la grandeur du pas et la durée de la recherche le long de la direction trouvée, par les critères de cessation de la recherche, par la simplicité de l'algorithmisation et les possibilités d'application sur les différents calculateurs numériques. La technique de recherche de l'extremum repose sur des calculs qui permettent de déterminer la direction de la variation la plus rapide du critère à optimiser.

Si le critère est donné par l'équation

$$F = F(x_1, x_2, \ldots, x_n), \tag{II,93}$$

son gradient au point $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ sera défini comme étant le vecteur

$$\operatorname{grad} F = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}, \frac{\partial F}{\partial x_2}, \ldots, \frac{\partial F}{\partial x_n}\right). \tag{II,94}$$

La dérivée partielle $\partial F/\partial x_i$ est proportionnelle au cosinus de l'angle formé par le vecteur-gradient et le $i^{\text{ème}}$ axe de coordonnées. On a:

$$\frac{\dfrac{\partial F}{\partial x_i}}{\sqrt{\sum\limits_{i=1}^{n}\left(\dfrac{\partial F}{\partial x_i}\right)^2}} = \cos(\operatorname{grad} F, x_i). \tag{II,95}$$

Dans les méthodes du gradient, la question principale à résoudre, outre la direction du vecteur gradient, est celle du choix du pas de déplacement suivant le gradient. Ce choix de la grandeur du pas dans la direction de grad F dépend dans une large mesure du type de surfa-

ce. Un pas trop petit nécessitera de longs calculs. Au contraire, si les dimensions du pas sont trop grandes, il se peut qu'on manque l'optimum. La dimension d'un pas Δx_i doit satisfaire à la condition que tous les pas issus du point de base soient situés sur la même direction que le gradient en ce point. Les dimensions du pas suivant chaque variable x_i sont calculées à partir des valeurs des dérivées partielles au point de base (de départ):

$$\Delta x_i = \frac{K \dfrac{\partial F}{\partial x_i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\dfrac{\partial F}{\partial x_i}\right)^2}}. \qquad \text{(II,96)}$$

où K est une constante déterminant les dimensions du pas, qui est la même pour toutes les i directions. C'est seulement au point de base que le gradient est strictement orthogonal à la surface: si sur l'une des n directions les pas sont trop grands, le vecteur issu du point de base ne sera pas orthogonal à la surface en le nouveau point.

Le choix d'un pas satisfaisant suppose que la dérivée au point suivant soit très proche de la dérivée au point de base.

Pour des fonctions linéaires, la direction du gradient ne dépend pas de sa position sur la surface pour laquelle cette direction est calculée. Si la surface est de la forme

$$F = c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3,$$

alors

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = c_1, \quad \frac{\partial F}{\partial x_2} = c_2, \quad \frac{\partial F}{\partial x_3} = c_3,$$

et la composante du gradient dans la $i^{\text{ème}}$ direction est égale à

$$\frac{c_i}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}}. \qquad \text{(II,97)}$$

Pour une fonction non linéaire, la direction du vecteur-gradient dépend du point choisi sur la surface où ce gradient est calculé.

Malgré les différences qui existent entre les diverses méthodes du gradient, la succession des opérations consacrées à la recherche de l'optimum y est dans la majorité des cas identique et se ramène à ce qui suit: a) on choisit un point de base; b) on détermine la direction du déplacement à partir de ce point; c) on cherche la dimension du pas; d) on détermine le point de base suivant; e) on compare la valeur de la fonction économique en ce point avec sa valeur au point précédent; f) on détermine de nouveau la direction du déplacement, et ainsi de suite jusqu'à obtenir la valeur optimale.

Méthodes de la plus grande pente (de l'ascension rapide) et du gradient. Nous décrivons le principe d'application des méthodes

du gradient sur l'exemple des fonctions de deux variables [14]

$$F = F(x_1, x_2), \tag{II,98}$$

en se donnant les deux conditions supplémentaires:

$$H_1(x_1, x_2) \leqslant 0 \text{ et } H_2(x_1, x_2) \leqslant 0. \tag{II,99}$$

Ce principe s'étend sans changement à un nombre quelconque de variables et de conditions supplémentaires.

Considérons le plan x_1, x_2 (fig. II-22). A chaque point de ce plan, d'après la formule (II,98), correspond une certaine valeur de F. Les lignes F = const y sont représentées fig. II-22 sous la forme de lignes fermées entourant le point M^* où F est minimale. Supposons qu'à l'instant initial les valeurs de x_1 et x_2 correspondent à un point M_0. Le cycle de calcul débute par une série de pas probatoires. On donne d'abord à la quantité x_1 un petit accroissement $\delta x_1 > 0$ tout en laissant invariable la valeur de x_2, puis on détermine l'accroissement δF_1 ainsi obtenu pour la grandeur F, lequel peut être considéré comme proportionnel à la valeur de la dérivée partielle:

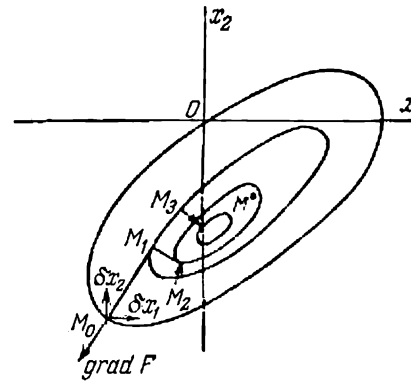


Fig. II-22. Recherche du minimum d'une fonction par la méthode du gradient

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} \approx \frac{\partial F_1}{\partial x_1} = \text{const}\, \delta F_1 \tag{II,100}$$

(si la quantité δx_1 est toujours la même). On fait croître ensuite de $\delta x_2 > 0$ la quantité x_2 tout en gardant x_1 constant. L'accroissement δF_2 ainsi obtenu pour la quantité F constitue une mesure de l'autre dérivée partielle

$$\frac{\partial F}{\partial x_2} \approx \frac{\delta F_2}{\delta x_2} = \text{const}\, \delta F_2. \tag{II,101}$$

Le fait d'avoir déterminé les dérivées partielles (II,100) et (II,101) signifie que l'on a trouvé le vecteur de coordonnées $\partial F/\partial x_1$ et $\partial F/\partial x_2$, qui est appelé g r a d i e n t de la grandeur F et noté par

$$\text{grad}\, F = \left\{ \frac{\partial F}{\partial x_1}, \frac{bF}{\partial x_2} \right\}. \tag{II,102}$$

On sait que la direction de ce vecteur (cf. fig. II-22) coïncide avec celle de la croissance la plus rapide de la quantité F. La direction qui lui est opposée est celle de « la plus grande pente » ou, en d'autres termes, de la décroissance la plus rapide de la quantité F.

Après avoir trouvé les composantes du gradient, on met fin aux déplacements probatoires et l'on entreprend les pas de travail dans la direction opposée à celle du gradient, la valeur du pas étant d'autant plus grande que le module du vecteur grad F est plus grand. Ces conditions seront réalisées si les grandeurs des pas de travail Δx_1 et Δx_2 sont proportionnelles aux valeurs des dérivées partielles obtenues précédemment :

$$\left.\begin{aligned} \Delta x_1 &= -\alpha \frac{\partial F}{\partial x_1}, \\ \Delta x_2 &= -\alpha \frac{\partial F}{\partial x_2}, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,103)}$$

où α est une constante positive.

On évalue après chaque pas de travail l'accroissement ΔF de la grandeur F. S'il s'avère négatif, cela signifie que le déplacement s'effectue dans la bonne direction et qu'il faut avancer plus loin dans le même sens M_0M_1. Par contre, si le résultat de la mesure au point M_1 montre que $\Delta F > 0$, les déplacements de travail sont interrompus et une nouvelle série de déplacements probatoires commence. On détermine alors le gradient de F au nouveau point M_1, puis on continue les déplacements de travail dans la direction nouvellement trouvée de la plus grande pente, c'est-à-dire suivant une ligne M_1M_2, et ainsi de suite. Cette méthode est appelée *méthode de la plus grande pente* ou *méthode de l'ascension rapide*.

Quand le système se trouve à proximité du minimum, ce dont témoigne la faible valeur de la grandeur

$$\varepsilon = \left|\frac{\partial F}{\partial x_1}\right| + \left|\frac{\partial F}{\partial x_2}\right|, \qquad \text{(II,104)}$$

on passe à une méthode de recherche plus « circonspecte », que l'on nomme la *méthode du gradient*. Cette dernière diffère de la méthode de la plus grande pente en ceci qu'après avoir déterminé le gradient de F, on ne fait qu'un seul pas de travail et l'on recommence ensuite depuis le nouveau point une série de déplacements probatoires. Cette méthode de recherche assure une détermination du minimum plus précise que la méthode de la plus grande pente, qui permet quant à elle d'approcher plus vite le maximum. Si, au cours du processus de recherche, le point M parvient jusqu'à la frontière du domaine admissible et l'une au moins des grandeurs M_1, M_2 change de signe, la méthode est modifiée et le point M commence à se mouvoir le long de la frontière du domaine.

L'efficacité de la méthode de l'ascension rapide dépend du choix de l'échelle des variables et du type de la surface de réponse. Une surface à contours sphériques permet rapidement de serrer de près l'optimum.

Les défauts de la méthode de la plus grande pente sont :

1. Le niveau restreint de l'extrapolation. En nous mouvant le long du gradient, nous nous fondons

sur une extrapolation des dérivées partielles de la fonction économique par rapport aux variables correspondantes. Or, la forme de la surface de réponse peut changer, et il est nécessaire de modifier alors la direction de la recherche. En d'autres termes, un déplacement sur le plan ne peut pas être de longue durée (cf. exemple II-11).

2. La difficulté de recherche de l'optimum global. La méthode ne s'applique qu'à la prospection d'optima locaux.

Méthode de la plus grande pente en présence de contraintes. Lorsque existent des contraintes sur la variation des paramètres de la fonction économique, on choisit le point de base de façon telle qu'il soit situé à l'intérieur de ces contraintes et l'on commence la recherche par la méthode de la plus grande pente. Après avoir calculé le point suivant, on regarde s'il n'y a pas eu violation des contraintes; si les contraintes sont respectées, la recherche se poursuit. Quand l'une quelconque d'entre elles est transgressée, on fait le calcul du gradient suivant une procédure qui tient compte desdites contraintes (cf. ci-dessous).

Une autre méthode peut être utilisée [15], selon laquelle le point revient sur la ligne des contraintes quand une contrainte quelconque est enfreinte. Lorsqu'il existe plus d'une contrainte et qu'à chaque instant une nouvelle contrainte est transgressée, la méthode exige que les points soient transférés sur cette nouvelle contrainte. Cette méthode suppose que l'optimum se trouve sur une contrainte.

Dans la méthode de Rosenbrock [16], la fonction économique est modifiée par l'introduction de multiplicateurs. Chaque fois que l'une des variables transgresse les contraintes, le multiplicateur est égal à zéro, ce qui veut dire que la fonction écnomique est multipliée par zéro et est donc nulle. Si les valeurs de la variable se trouvent à l'intérieur du domaine prescrit, le multiplicateur est égal à 1 et la fonction économique prend sa valeur complète. Mais quand les valeurs de la variable tombent dans les limites affectées à la « zone frontière», le facteur multiplicatif subit une variation parabolique de 0 jusqu'à 1 à l'intérieur de cette zone, et la fonction économique varie alors de 0 à sa valeur complète.

Exemple II-11[17]. Trouver par la méthode de la plus grande pente l'optimum d'une fonction économique de la forme:

$$y = x_1^2 + 2x_2^2 + x_1 x_2.$$

Coordonnées initiales pour la recherche: $x_{10} = 2$ et $x_{20} = 2$ (point M, fig. II-23).

Solution. On détermine la direction du gradient en calculant les valeurs des dérivées partielles suivant les axes correspondants:

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 2x_1 + x_2, \quad \frac{\partial y}{\partial x_2} = 4x_2 + x_1.$$

Au point initial M, les valeurs des dérivées partielles sont respectivement égales à

$$\frac{\partial y}{\partial x_1}=2(2)+2=6 \quad \text{et} \quad \frac{\partial y}{\partial x_2}=4(2)+2=10.$$

Les deux dérivées sont positives; les valeurs de la fonction économique varient donc dans la même direction que x_1 et x_2. Si l'on a à minimiser la fonction, il faut diminuer les valeurs de x_1 et x_2 jusqu'à ce qu'on obtienne la valeur minimale de y, et ce en observant pour ces valeurs le rapport

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} : \frac{\partial y}{\partial x_2}=6:10=0{,}6.$$

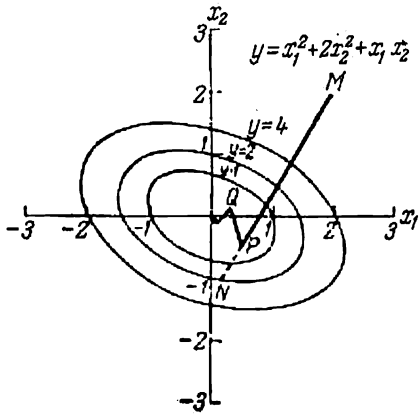


Fig. II-23. Recherche de l'extremum par la méthode de la plus grande pente

La variation de x_2 au premier pas sera prise égale à 0,5; x_1 variera corrélativement de $0{,}6 \cdot 0{,}5 = 0{,}3$. On peut alors écrire:

$$x_{10} = 2, \qquad x_{20} = 2, \qquad y_0 = 16,$$
$$x_1 = x_{10} - 0{,}3 = 2 - 0{,}3 = 1{,}7,$$
$$x_2 = x_{20} - 0{,}5 = 2 - 0{,}5 = 1{,}5,$$
$$y = (1{,}70)^2 + 2(1{,}5)^2 + (1{,}7)(1{,}5) = 9{,}94.$$

Pendant tout le temps que la fonction économique décroît, nous nous déplacerons le long de cette ligne du gradient et, poursuivant les calculs, nous obtiendrons:

$x_{12} = 1{,}4$	$x_{22} = 1{,}0$	$y_2 = 5{,}36$
$x_{13} = 1{,}1$	$x_{23} = 0{,}5$	$y_3 = 2{,}26$
$x_{14} = 0{,}8$	$x_{24} = 0{,}0$	$y_4 = 0{,}64$
$x_{15} = 0{,}5$	$x_{25} = -0{,}5$	$y_5 = 0{,}50$
$x_{16} = 0{,}2$	$x_{26} = -1{,}0$	$y_6 = 1{,}84.$

La ligne MN constitue la ligne de la plus grande pente (d'ascension rapide) issue du point M. Le point N correspond aux valeurs x_{16} et y_6. Comme nous avons dépassé la valeur minimale de la fonction, qui correspond à la valeur y_5, nous retournerons au point P correspondant à la valeur y_5 et calculerons la nouvelle direction du gradient au point P pour $x_1 = 0{,}5$ et $x_2 = -0{,}5$:

$$\frac{\partial y}{\partial x_1}=2x_1+x_2=1{,}0-0{,}5=0{,}5,$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2}=4x_2+x_1=-2{,}0+0{,}5=-1{,}5.$$

Il résulte des égalités obtenues que $\partial y/\partial x_1$ est positif et $\partial y/\partial x_2$ négatif et que, par conséquent, y varie dans la direction opposée à x_2. Si l'on veut obtenir une diminution de la fonction économique, x_2 doit augmenter. Etant parvenus non loin de l'optimum, nous réduirons les pas de progression de x_2 de 0,5 à 0,3. Comme le rapport de Δx_1 à Δx_2 est de 1 à 3 (ce qui résulte des valeurs des dérivées partielles), la variation correspondante de x_1 sera de 0,1.

On obtiendra ainsi pour le sixième pas les nouvelles valeurs:

$$x_{16} = x_{15} - 0{,}1 = 0{,}5 - 0{,}1 = 0{,}4,$$
$$x_{26} = x_{25} + 0{,}3 = -0{,}5 + 0{,}3 = -0{,}2,$$
$$y_6 = (0{,}4)^2 + 2(-0{,}2)^2 + (0{,}4)(-0{,}2) = 0{,}16.$$

En nous déplaçant le long de la nouvelle ligne du gradient, nous trouverons :

$$x_{17} = 0{,}3, \qquad x_{27} = 0{,}1, \qquad y_7 = 0{,}14,$$
$$x_{18} = 0{,}2, \qquad x_{28} = 0{,}4, \qquad y_8 = 0{,}44.$$

Le dernier des points obtenus montre que nous avons encore dépassé le minimum, puisque y_8 est supérieur à y_7.

Nous changeons une nouvelle fois de direction (point Q) comme il est indiqué sur la fig. II-23, et poursuivons les calculs de façon analogue jusqu'à ce que nous ayons atteint les conditions optimales, c'est-à-dire, dans le cas qui nous intéresse, la valeur minimale de y.

Exemple II-12[17]. Etant donnée la contrainte $x_1 + x_2 \geqslant 4$, trouver le minimum de la fonction $x_1^2 + x_2$. Le point de départ a pour coordonnées $x_1 = 3$ et $x_2 = 1$. Donner l'interprétation graphique de la méthode.

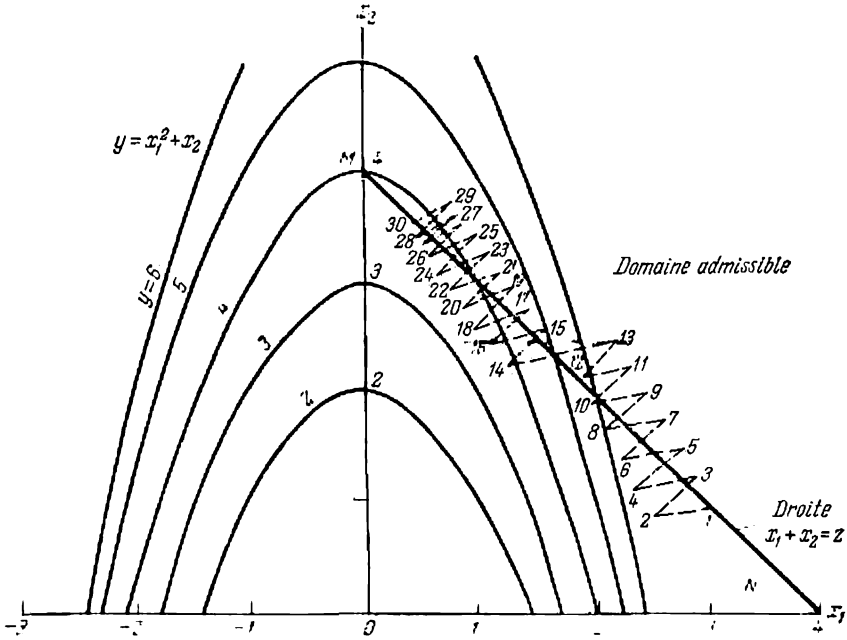


Fig. II-24. Recherche de l'optimum en présence de contraintes

S o l u t i o n. D'après les hypothèses du problème, la fonction économique à minimiser est de la forme

$$y = x_1^2 + x_2.$$

On cherche les dérivées partielles de cette fonction par rapport aux variables x_1 et x_2 :

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 2x_1, \quad \frac{\partial y}{\partial x_2} = 1.$$

Donc, le rapport de la variation de x_2 à celle de x_1 est égal à $1/2\,x_1$. On aura pour le point initial : $1/[(2)\cdot(3)] = 1/6$.

En prenant pour x_1 un accroissement de 0,5, on trouvera pour x_2 un accroissement de 0,08. On obtiendra alors, pour le point initial $x_1 = 3$, $x_2 = 1$:

$$x_{12} = x_1 - 0{,}50 = 3{,}0 - 0{,}50 = 2{,}50,$$

$$x_{22} = x_2 - 0{,}08 = 1{,}0 - 0{,}08 = 0{,}92.$$

La contrainte $x_1 + x_2 \geqslant 4$ oblige à calculer pour les valeurs de x_{12} et x_{22} trouvées la quantité

$$x_{12} + x_{22} = 2{,}50 + 0{,}92 = 3{,}42$$

qui enfreint la contrainte.

Désignons celle-ci par z, soit $z = x_1 + x_2$. Calculons les dérivées partielles de cette fonction:

$$\frac{\partial z}{\partial x_1} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{\partial z}{\partial x_2} = 1.$$

Comme ces dérivées sont égales entre elles, on prend pour x_1 et x_2 des accroissements identiques. Donnons-nous un accroissement de 0,35. Comme la somme des valeurs de x_1 et x_2 était trop petite, on doit évidemment les augmenter pour satisfaire à l'inégalité qui constitue la contrainte. Par suite,

$$x_{13} = x_{12} + 0{,}35 = 2{,}50 + 0{,}35 = 2{,}85,$$

$$x_{23} = x_{22} + 0{,}35 = 0{,}92 + 0{,}35 = 1{,}27.$$

La fig. II-24 représente l'interprétation graphique de la méthode considérée. Les paraboles forment les contours de la fonction économique. La ligne MN fournit la contrainte-inégalité. La résolution du problème n'est possible que pour les valeurs de x_1 et x_2 situées sur cette ligne ou à sa droite. Le point initial est le point 1 et le point suivant, le point 2. On voit sur le graphique que la contrainte est transgressée et que le point 3 nous ramène dans le domaine admissible. La solution du problème se compose des variables $x_1 = 0{,}50$ et $x_2 = 3{,}5$.

Cette méthode comporte à partir du domaine non désiré un déplacement orthogonal à la contrainte de la fonction économique.

Méthode des deux dérivées. Cette méthode de recherche de la valeur optimale d'une fonction consiste à ajouter continuellement à la valeur de la variable indépendante, à chaque pas de la recherche, un incrément qui est égal au rapport changé de signe de la dérivée partielle première à la dérivée partielle seconde relatives à la variable en question. Cette addition est effectuée jusqu'à ce qu'on ait atteint les conditions optimales [18].

Nous illustrerons le principe de cette méthode sur un exemple simple; prenons une fonction d'une variable ayant pour expression un polynôme du second degré:

$$y = ax^2 + bx + c. \tag{a}$$

Le graphe de cette fonction est représenté fig. II-25. Il résulte de ce graphe que la valeur optimale de la fonction, qui correspond au point P (x_{opt}, y_{opt}), peut s'obtenir par une série de progressions consécutives à partir d'un point initial quelconque P (x_0, y_0). Le point de l'optimum P (x_{opt}, y_{opt}) est caractérisé par la nullité en ce point de la dérivée première de la fonction (a). Cette dérivée, représentée sur le graphe de la fig. II-25, a pour expression:

$$\frac{dy}{dx} = 2ax + b. \tag{b}$$

L'égalité (*b*) est l'équation d'une droite dont la pente $2a$ est numériquement égale à la dérivée seconde (d^2y/dx^2) de la fonction initiale. La dérivée seconde est dans ce cas une grandeur constante, et il n'y a pas lieu de poursuivre les calculs. Le point idéalement optimal pourrait être tout de suite atteint après un premier pas allant du point x_0 au point x_{opt}, si l'on ajoutait à la valeur initiale de x la quantité $(x_{opt} - x_0)$, soit

$$x_{opt} = x_0 + (x_{opt} - x_0). \qquad (c)$$

L'examen de la ligne droite représentative de l'équation (b) montre qu'on peut obtenir l'expression de $(x_{opt} - x_0)$ si l'on sait que la dérivée première au point P (x_{opt}, y_{opt}) est nulle, soit

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{(x_{opt},\, y_{opt})} = 0. \qquad (d)$$

Il est clair que la pente de la droite, égale à $2a$, doit être aussi égale à l'expression

$$\frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)_{(x_{opt},\, y_{opt})} - \left(\frac{dy}{dx}\right)_{(x_0,\, y_0)}}{x_{opt} - x_0} = 2a = \frac{d^2y}{dx^2}. \qquad (e)$$

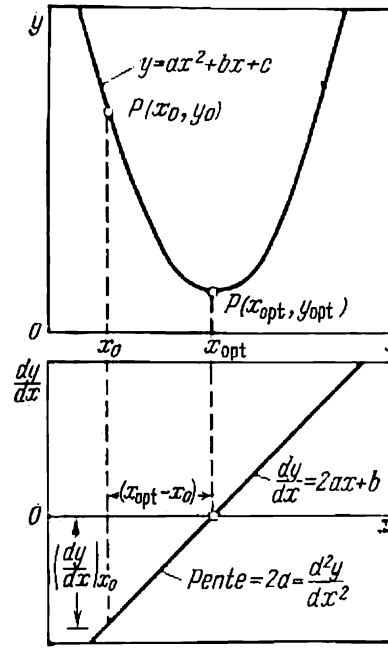


Fig. II-25. Recherche de l'extremum par la méthode des deux dérivées

Récrivant l'équation, nous trouverons:

$$I_x = x_{opt} - x_0 = -\frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)_{(x_0,\, y_0)}}{\frac{d^2y}{dx^2}}. \qquad (f)$$

La relation obtenue décrit l'essentiel de la méthode des deux dérivées, méthode dans laquelle la quantité ou incrément I_x, exprimé par le rapport changé de signe de la dérivée première de la fonction donnée à sa dérivée seconde, doit être additionné à la variable au point considéré.

Ainsi, I_x, calculé pour le point P (x_0, y_0) et ajouté à la valeur de x_0, conduit exactement (dans le cas d'un polynôme du second degré) à la valeur x_{opt}. Soit, par exemple, la fonction $y = x^2 - 10x$, pour laquelle les valeurs optimales sont $x_{opt} = 5$ et $y = -25$. Prenant pour point initial $x_0 = 1$, nous obtiendrons, en utilisant l'équation (f), la valeur du pas, $I_x = -(-8)/(2) = 4$; on constate

alors que la valeur de $x = (1 + 4) = 5$ est la valeur optimale. N'importe quelle autre valeur du point initial conduirait à cette même valeur optimale. Une fois que l'on est parvenu au point $P(x_{\text{opt}}, y_{\text{opt}})$, l'application de l'équation (f) donne pour ce point une valeur de l'incrément égale à zéro, ce qui indique que l'optimum est déjà atteint et qu'il n'est pas nécessaire de faire une nouvelle correction.

Pour une fonction d'une variable indépendante différant d'un polynôme du second degré, la dérivée seconde est calculée au point $P(x_0, y_0)$, puisque dans le cas général elle peut être variable; l'incrément s'exprime alors sous la forme

$$I_{x,0} = -\frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)_{(x_0, y_0)}}{\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{(x_0, y_0)}}. \qquad \text{(II,105)}$$

Prenons pour fonction l'expression $y = 300x - x^2$ avec la contrainte $x > 0$, en commençant la recherche de l'optimum à partir du point initial $x_0 = 5$, $y_0 = 1{,}375$. La méthode des deux dérivées donne après trois pas les valeurs $x_3 = 10{,}003$ et $y_3 = 1999{,}997$, qui sont proches des valeurs optimales $x_{\text{opt}} = 10{,}0$ et $y_{\text{opt}} = 2000{,}0$.

Pour une fonction de plusieurs variables indépendantes $\varphi = f(x, y, z, \ldots)$, l'incrément est calculé pour chaque variable indépendante :

$$I_x = -\frac{\frac{\partial\varphi}{\partial x}}{\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}}, \qquad \text{(II,106)}$$

$$I_y = -\frac{\frac{\partial\varphi}{\partial y}}{\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}}. \qquad \text{(II,107)}$$

Une fois calculés les incréments pour chaque variable, on avance vers l'optimum par pas successifs, chacun de ces pas consistant à ajouter un incrément déterminé à la variable correspondante. En progressant du point $P(x_0, y_0, \ldots)$ en point $P(x_1, y_1, \ldots)$, on obtient le système d'égalités ;

$$x_1 = x_0 + I_{x,0},$$
$$y_1 = y_0 + I_{y,0}.$$

Cherchons à titre d'exemple l'optimum de la fonction $y = x_1^2 + 2x_2^2 + x_1x_2$, qui a été trouvé précédemment par la méthode de la plus grande pente (cf. p. 169). Nous prendrons pour coordonnées initiales, comme auparavant, les valeurs $x_{10} = 2$ et $x_{20} = 2$. Le tableau II-4 compare les recherches de l'optimum dans les méthodes de la plus grande pente et des deux dérivées. La résolution ana-

lytique donne les valeurs $x_{1,\text{opt}} = 0{,}0$; $x_{2,\text{opt}} = 0{,}0$ et $y - 0{,}0$. Ainsi qu'il ressort du tableau, la méthode des deux dérivées assure une progression plus rapide vers d'optimum. La même conclusion vaut pour la comparaison de la méthode des deux dérivées avec celle du gradient.

Principe du maximum

Le principe du maximum réunit une série de théorèmes de la théorie des processus optimaux, qui énoncent les conditions nécessaires pour la construction de la loi optimale de commande d'un

Tableau II-4

Comparasion de la recherche de l'optimum par la méthode de la plus grande pente et la méthode des deux dérivées

n° du pas	Méthode de la plus grande pente			Méthode des deux dérivées		
	x_1	x_2	y	x_1	x_2	y
0	2,00	2,00	16,00	2,0000	2,0000	16,0000
1	1,70	1,50	9,94	1,0000	—0,5000	2,0000
2	1,40	1,00	5,36	0,2500	0,2500	0,2500
3	1,10	0,50	2,26	—0,1250	—0,625	0,0312
4	0,80	0,00	0,64	0,0312	0,0312	0,0039
5	0,50	—0,50	0,50	—0,0156	—0,0078	0,0004
6	0,20	—1,00	1,84	0,0039	0,0039	0,0000
6 *	0,40	—0,20	0,16			
7	0,30	0,10	0,14			
8 *	0,20	0,40	0,44			

* En ces points, une nouvelle direction est prise.

système [19]. Il a été montré [20] que dans la plupart des cas, ces conditions sont aussi suffisantes. On suppose constamment que le système à commander est décrit par un système d'équations différentielles ordinaires :

$$\frac{dx_i}{d\tau} = f_i(x_1, \ldots, x_n, u_1, \ldots, u_m), \qquad i = 1, \ldots, n, \qquad \text{(II,108)}$$

Dans les équations (II,108), on entend par x_i ($i = 1, \ldots, n$) l'ensemble des variables qui caractérisent en entier l'état du système étudié à n'importe quel moment; $u_1, \ldots, u_m$ sont les actions de commande.

En théorie des processus optimaux, les variables x, considérées dans leur ensemble, sont généralement appelées c o o r d o n n é e s d e p h a s e. Si l'on introduit l'espace à n dimensions des variables x_i, la position du système dans cet espace, nommé e s p a c e

de phase, sera figurée à un instant τ quelconque par un point de coordonnées $x_1(\tau), \ldots, x_n(\tau)$. En règle générale, la situation de ce point dans l'espace de phase varie au cours du temps. Le point décrit dans son mouvement une certaine trajectoire, appelée trajectoire de phase du mouvement du système. Les paramètres de cette trajectoire, qui constituent la loi de variation des coordonnées de phase du système, sont déterminés par la résolution du système d'équations différentielles (II,108). Ainsi donc, si l'état initial du système est donné, soit

$$x_i|_{\tau=0} = x_{i0}, \quad i = 1, \ldots, n, \tag{II,109}$$

on en déterminera le comportement ultérieur par résolution du système d'équations (II,108) avec les conditions initiales (II,109).

A côté des coordonnées de phase x_i, dans les équations du mouvement du système figurent également des actions de commande u_k $(k = 1, \ldots, m)$, qui peuvent en général varier de façon arbitraire entre certaines limites, définies par le système de relations :

$$\alpha_k \leqslant u_k \leqslant \beta_k, \quad k = 1, \ldots, m. \tag{II,110}$$

Une variation des actions de commande u_k a pour conséquence une modification de la trajectoire du système dans l'espace de phase. Ceci étant, si l'on associe à la trajectoire du mouvement un critère quantitatif d'estimation de son efficacité, on aura ainsi posé le problème de la commande optimale. Ce problème consiste à choisir la loi de commande $u_k(\tau)$ $(k = 1, \ldots, m)$ de telle façon que le critère d'optimalité prenne sa valeur maximale ou minimale. Considérons quelques exemples de tels problèmes.

Comme premier exemple, nous analyserons le problème de la commande d'un réacteur de mélange idéal à action périodique dans lequel se produit une réaction exothermique arbitraire du type $A \xrightarrow{k} B$. Supposons que la commande du réacteur se fasse par variation de la température d'un agent réfrigérant dans la chemise de refroidissement du réacteur. Les équations fondamentales qui décrivent dans ce cas le comportement du réacteur sont de la forme

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -w_r(c_A, T), \tag{II,111}$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q_r}{c_r} w_r(c_A, T) - \frac{K_V F}{V c_r}(T - T_x), \tag{II,112}$$

où c_A est la concentration du réactif initial A à l'instant τ ; T, la température dans le réacteur à ce même instant ; $w_r(c_A, T)$, la vitesse de la réaction chimique, qui peut être une fonction arbitraire de la concentration c_A et de la température T ; q_r, l'effet calorifique de la réaction ; c_r, la capacité calorifique de la masse en réaction ; V, son volume ; K_V, le coefficient de transmission de chaleur dans le réacteur ; F, la surface de dégagement de la chaleur à travers la

paroi du réacteur; T_x, la température de l'agent réfrigérant (action de commande).

Le problème de la commande optimale consiste dans ce cas à choisir la loi de variation dans le temps de la température T_x pour laquelle un degré donné de transformation du réactif A soit obtenu en un temps minimal. Comme conditions initiales, on utilise pour le système d'équations (II,111 et II,112) les caractéristiques initiales de la matière première chargée dans le réacteur:

$$\left.\begin{aligned} c_A|_{\tau=0} &= c_{A0}, \\ T|_{\tau=0} &= T_0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,113)}$$

Cet exemple apparaît comme un cas typique de problème de rapidité de fonctionnement, où l'on demande d'aboutir à un certain résultat en un temps minimal d'évolution du processus.

Comme second exemple, nous considérerons le problème du choix du profil de température optimal dans un réacteur de déplacement idéal, pour une réaction de complexité arbitraire. Les équations décrivant la variation des concentrations des réactifs avec la longueur du réacteur peuvent être présentées dans ce cas sous la forme

$$\frac{dc_i}{dl} = w_{ri}(c_1, \ldots, c_n, T), \qquad i = 1, \ldots, n, \qquad \text{(II,114)}$$

où w_{ri} est la vitesse de formation du $i^{\text{ème}}$ composant du mélange réactif, rapportée à l'unité de longueur du réacteur (dans le cas général, elle dépend des concentrations de tous les composants et de la température dans la section considérée du réacteur).

Pour un réacteur de déplacement idéal, le problème de l'optimisation peut se présenter sous diverses variantes. De même que dans le cas précédent, on peut ici formuler le problème d'optimisation comme un problème de rapidité de fonctionnement; on demande alors de choisir la loi de variation de la température avec la longueur du réacteur de façon à obtenir la quantité de produits de réactions fixée pour une longueur minimale.

Une autre variante de l'énoncé du problème d'optimisation réside dans le choix d'un profil de température qui rende maximale ou minimale, pour un réacteur de longueur donnée L, une certaine fonction des concentrations des réactifs à la sortie du réacteur; cette fonction peut être en particulier de la forme:

$$F = \sum \gamma_i c_i(L), \qquad \text{(II,115)}$$

où les γ sont des constantes données, dont certaines (mais pas toutes!) peuvent être nulles.

Les conditions initiales du système d'équations (II,114) sont les concentrations des réactifs à l'entrée du réacteur:

$$c_i|_{L=0} = c_{i0}. \qquad \text{(II,116)}$$

Il est clair que si certains des produits de réaction sont absents dans les matières premières de départ, les grandeurs c_{i0} qui leur correspondent seront prises égales à zéro.

Nous examinerons la méthode suivant laquelle il faut appliquer le principe du maximum pour choisir le profil optimal de température dans un réacteur de déplacement idéal, profil qui maximise la fonction F donnée par l'équation (II,115). La procédure générale de résolution consiste à introduire un système de fonctions auxiliaires ψ_i, qui sont les solutions du système d'équations différentielles linéaires :

$$\frac{d\psi_i}{d\tau} = -\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial w_{ri}^2}{\partial c_i} \psi_j, \qquad j = 1, \ldots, m, \tag{II,117}$$

avec les conditions aux limites :

$$\psi_i \mid_{l=L} = \gamma_i, \quad i = 1, \ldots, n. \tag{II,118}$$

Il convient de remarquer ici qu'à la différence des conditions aux limites du système d'équations (II,116), qui sont données à l'origine du réacteur, les conditions aux limites pour les fonctions auxiliaires ψ_i sont données à l'extrémité du réacteur.

On considère ensuite une fonction H, formée à partir des fonctions w_{ri} et ψ_i suivant l'expression :

$$H = \sum_{i=1}^{n} \psi_i w_{ri}. \tag{II,119}$$

On peut à l'aide de cette fonction H écrire les systèmes d'équations (II,114) et (II,117) de façon plus concise, sous la forme *

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \frac{\partial H}{\partial \psi_i}, \tag{II,120}$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \tau} = -\frac{\partial H}{\partial c_i}. \tag{II,121}$$

On démontre [28] que si $T_{\text{opt}}(l)$ est la loi optimale de variation de la température avec la longueur du réacteur (loi pour laquelle la grandeur F est maximale), alors, en chaque section du réacteur, la valeur de la fonction H définie par l'expression (II,119) est maximale. Dans ces conditions, on prend pour calculer H les fonctions w_{ri}, dans lesquelles on substitue aux $c_i(l)$ les solutions du système d'équations (II,114) obtenues en adoptant les conditions initiales (II,116) et la loi optimale de variation de la température $T_{\text{opt}}(l)$; les fonctions ψ_i sont déterminées par le système d'équations (II,117) avec les conditions aux limites (II,118).

---

* En raison de l'affinité entre les équations (II,120) et (II,121) et les équations du mouvement bien connues de la mécanique analytique, la fonction H est parfois appelée aussi h a m i l t o n i e n.

Ainsi, le problème du choix du profil optimal de température se ramène à prendre en chaque section du réacteur une température qui assure à la fonction H sa valeur maximale. Considérons la résolution de ce problème pour le cas d'une suite de réactions du premier ordre :

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S. \qquad \text{(II,122)}$$

Il s'agit de choisir le profil de température de façon à obtenir la valeur maximale de la concentration du produit de réaction R à la sortie d'un appareil de déplacement idéal de longueur L. Dans le cas présent, le critère d'optimalité F a la forme :

$$F = C_R(L). \qquad \text{(II,123)}$$

En posant que les constantes de vitesse des réactions dépendent de la température suivant la loi d'Arrhénius, soit

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= k_{01}e^{-E_1/RT} \\ k_2 &= k_{02}e^{-E_2/RT}, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,124)}$$

nous écrirons les équations décrivant la variation des concentrations avec la longueur du réacteur sous la forme

$$\frac{dc_A}{dl} = k_1 c_A, \qquad \text{(II,125)}$$

$$\frac{dc_R}{dl} = k_1 c_A - k_2 c_R, \qquad \text{(II,126)}$$

avec, pour conditions aux limites,

$$\left.\begin{aligned} c_A \mid_{l=0} &= c_{A0} \\ c_R \mid_{l=0} &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,127)}$$

Compte tenu de (II,117), le système d'équations différentielles relatif aux fonctions auxiliaires ψ_i prend la forme :

$$\frac{d\psi_1}{dl} = k_1\psi_1 - k_1\psi_2, \qquad \text{(II,128)}$$

$$\frac{d\psi_2}{dl} = k_2\psi_2. \qquad \text{(II,129)}$$

Nous écrirons les conditions aux limites pour le système constitué par les équations (II,128) et (II,129) :

$$\begin{aligned} \psi_1 \mid_{l=L} &= 0, \\ \psi_2 \mid_{l=L} &= 1 \end{aligned} \qquad \text{(II,130)}$$

et nous formerons la fonction H d'après l'expression (II,119) :

$$\begin{aligned} H &= -\psi_1 k_1 c_A + \psi_2 (k_1 c_A - k_2 c_R) = \\ &= k_1 c_A (\psi_2 - \psi_1) - k_2 c_R \psi_2. \end{aligned} \qquad \text{(II,131)}$$

Conformément à la procédure générale d'application du principe du maximum, la température dans chaque section doit être choisie de façon à assurer à la fonction H sa valeur maximale pour des grandeurs c_A, c_R, ψ_1 et ψ_2 données.

La température pour laquelle H atteint sa valeur maximale peut être trouvée d'après l'équation obtenue en annulant la dérivée $\partial H/\partial T$:

$$\frac{\partial H}{\partial T}=\frac{k_1E_1}{RT^2}c_A(\psi_2-\psi_1)-\frac{k_2E_2}{RT^2}c_R\psi_2=0. \qquad \text{(II,132)}$$

On peut donner grâce à l'équation (II,132) l'expression de la température optimale dans une section quelconque du réacteur en fonction de c_A, c_R, ψ_1 et ψ_2:

$$T_{\text{opt}}=\frac{E_2-E_1}{F\ln\left\{\frac{E_2}{E_1}\cdot\frac{k_{20}}{k_{10}}\cdot\frac{c_R\psi_2}{c_A(\psi_2-\psi_1)}\right\}}. \qquad \text{(II,133)}$$

En portant cette valeur de T_{opt} dans les équations (II,125), (II,126), (II,128) et (II,129), on obtiendra un système de quatre équations à quatre fonctions inconnues c_A, c_R, ψ_1 et ψ_2, avec les conditions aux limites (II,127) et (II,130). Ce problème est, quant au fond, un problème aux limites avec conditions aux limites en deux points. En le résolvant et en déterminant les fonctions $c_A(l)$, $c_R(l)$, $\psi_1(l)$ et $\psi_2(l)$, on peut ensuite reporter celles-ci dans la formule (II,133) et déterminer par là même la valeur optimale de la température, sous la forme d'une fonction de la distance à l'entrée du réacteur, ce qui était précisément la question à résoudre dans l'énoncé initial du problème d'optimisation.

Pour apprécier qualitativement le caractère de la variation de la température avec la longueur du réacteur, il n'est pas obligatoire, dans le cas présent, d'effectuer jusqu'au bout la résolution des systèmes d'équations différentielles cités. On peut dans ce but se borner à faire appel à certaines propriétés des solutions, qui sont tirées de la forme générale des équations (II,125), (II,126), (II,128) et (II,129).

Il résulte de l'équation (II,129) et de la condition aux limites (II,130) pour la fonction ψ_2 que cette dernière est positive croissante dans tout l'intervalle de variation de l. Il est évident que le caractère de la variation de la température avec la longueur du réacteur est déterminé par celui de la variation de la fraction

$$\frac{E_2}{E_1}\cdot\frac{k_{20}}{k_{10}}\cdot\frac{c_R\psi_2}{c_A(\psi_2-\psi_1)}, \qquad \text{(II,134)}$$

qui est placée sous le signe logarithme dans l'équation (II,133).

Considérons séparément le numérateur et le dénominateur de l'expression (II,134). A l'aide des équations (II,126) et (II,129), il est facile de montrer que

$$\frac{d}{dl}(c_R\psi_2)=k_1c_A\psi_2. \qquad \text{(II,135)}$$

On peut trouver de façon analogue l'expression de la dérivée du dénominateur :

$$\frac{d}{dl}\left[c_A(\psi_2-\psi_1)\right]=k_2c_A\psi_2. \qquad \text{(II,136)}$$

Ecrivons maintenant la dérivée de l'expression (II,134) :

$$\frac{d}{dl}\left(\frac{E_2}{E_1}\cdot\frac{k_{20}}{k_{10}}\cdot\frac{c_R\psi_2}{c_A(\psi_2-\psi_1)}\right)=\frac{E_2}{E_1}\cdot\frac{c_A\psi_2}{[c_A(\psi_2-\psi_1)]^2}\left[k_1c_A(\psi_2-\psi_1)-\right.$$

$$\left.-k_2c_R\psi_2\right]=\frac{E_2}{E_1}\cdot\frac{c_A\psi_2}{[c_A(\psi_2-\psi_1)]^2}H. \qquad \text{(II,137)}$$

Il ressort de l'égalité précédente que le signe de la dérivée de la fraction coïncide avec celui de la fonction H dans l'équation (II,131).

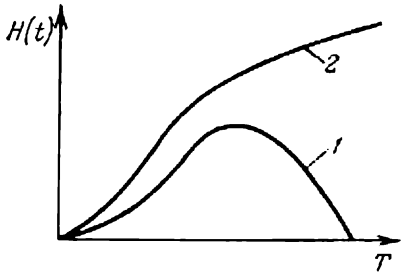


Fig. II-26. Forme de la variation de la fonction H (hamiltonien) avec la température

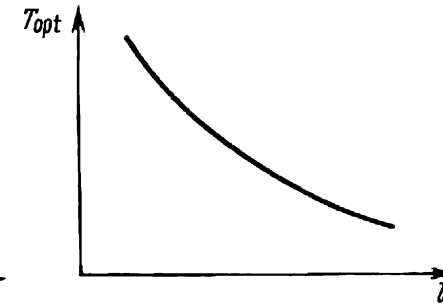


Fig. II-27. Profil optimal de température

Nous nous bornerons à considérer le cas où $E_1 < E_2$. On peut montrer que sous cette hypothèse, le caractère de la variation de H en fonction de la température est représenté par la courbe *1* de la fig. II-26. La courbe *2* correspond au cas où la fonction H, considérée comme fonction de la température, n'a pas de point stationnaire. Dans les deux cas, la valeur optimale de la température, qui maximise H, est associée à une valeur positive de cette fonction. Par conséquent, la dérivée (II,137) de l'expression (II,134) est positive, et le rapport croît lorsque l croît. Cela signifie que la valeur optimale de la température, définie par la formule (II,133), décroît lorsque l croît. C'est pourquoi le profil optimal de température peut avoir la forme représentée fig. II-27.

Si la variation de la température a des limites, soit

$$T_{\min} \leqslant T \leqslant T_{\max}, \qquad \text{(II,138)}$$

on peut aussi avoir des cas où la température en début de réacteur doit être maintenue à sa valeur maximale ($T_{\max}$, cf. fig. II-28). En outre, dans le cas où la variation de H avec la température a la forme d'une fonction monotone croissante (cf. fig. II-26, courbe *2*),

le régime optimal de température correspondra à une valeur maximale de la température sur toute la longueur du réacteur (fig. II-29).

On a déjà dit plus haut que pour calculer quantitativement le profil optimal exact de la température, il est nécessaire, dans le cas général, de résoudre le système des équations (II,125), (II,126), (II,128) et (II,129) avec deux conditions aux limites à deux points

Fig. II-28. Température initiale maximale dans le réacteur

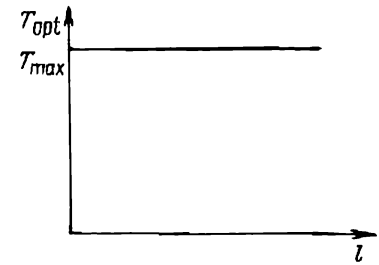


Fig. II-29. Régime optimal de température pour une valeur maximale de la température sur toute la longueur du réacteur

(II,127) et (II,130). La résolution d'un tel problème s'accompagne de difficultés de calcul bien connues et nécessite en général l'emploi de calculateurs numériques.

On trouvera des exposés plus détaillés des méthodes d'optimisation appliquées en technologie chimique dans les livres de A. Boyarinov, V. Kafarov [21], G. Ostrovski et Y. Voline [22].

Méthodes automatiques de recherche de l'optimum

Ces méthodes sont utilisées pour rechercher un certain optimum directement sur le système.

Les systèmes d'optimisation automatique les plus simples, dans lesquels on assure l'obtention et le maintien automatiques de l'extremum sans conditions additionnelles, sont souvent appelés s y s t è m e s e x t r é m a u x. Ils constituent une sous-classe des systèmes d'optimisation automatique. L'organe de commande A d'un système d'optimisation automatique est appelé o p t i m i s a t e u r a u t o m a t i q u e. Les différents types d'optimisateurs automatiques pour une variable x ont leur description dans les ouvrages spécialisés.

Les systèmes d'optimisation automatique font largement appel à l'appareillage de la technique numérique, sous forme d'optimisateurs de modèles, de dispositifs de calcul des tests, etc. Dans les systèmes les plus simples, où l'on n'exige pas une haute précision, des dispositifs à action continue, d'un prix peu élevé, peuvent être employés avec succès. Dans les cas plus complexes, on utilise des dispositifs de calcul spécialisés, comme par exemple les optimisateurs multiplexes, qui sont des dispositifs de type hybride, à action

en partie continue et en partie discrète. Certains types d'optimisateurs sont des dispositifs à action purement discrète. Enfin, les cas particuliers de processus très complexes exigent un examen extrêmement complet des caractéristiques de ces processus et nécessitent en outre une précision élevée des calculs. Dans de tels cas, on peut recourir à des calculateurs numériques universels, dans lesquels est introduit un programme d'optimisation.

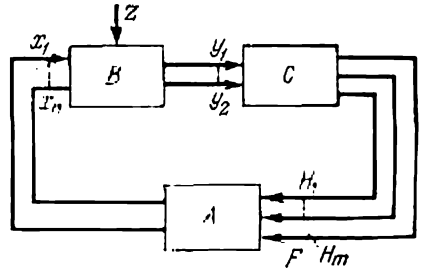


Fig. II-30. Schéma d'optimisation automatique d'un système:
A — optimisateur, B — système; C — dispositif de calcul

Le processus d'optimisation se complique lorsqu'on demande de commander plusieurs actions d'entrée exercées sur le système (fig. II-30). Dans un réacteur chimique, par exemple, on peut commander un processus en faisant varier la pression, la température, et aussi la composition des matières premières à l'entrée. Ainsi, dans le cas général (cf. fig. II-30), les grandeurs de sortie du système $y_1, y_2, \ldots, y_n$ et, par conséquent, le critère de qualité F sont des fonctions de plusieurs variables $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Les circuits de ces variables sont quelquefois nommés c a n a u x. Le problème consiste à déterminer les variables x_i de façon à assurer la condition pour la quantité F d'être maximale (ou minimale):

$$F = F(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \text{extremum}. \qquad \text{(a)}$$

Une autre complication consiste en ce que le régime optimal doit fréquemment vérifier, outre la condition indiquée, certaines contraintes supplémentaires. Dans une colonne de distillation, par exemple, on peut exiger que la consommation de vapeur à l'unité de production soit minimale, mais en satisfaisant à des conditions complémentaires.

D'une façon générale, dans toutes les questions d'optimisation, certaines grandeurs (contraintes) H_j $(j = 1, \ldots, m)$, fonctions des variables d'entrée $x_1, x_2, \ldots, x_n$ du système B (cf. fig. II-30), ne doivent pas sortir hors des limites bien définies. On peut énoncer ces conditions supplémentaires sous la forme suivante:

$$H_j(x_1, x_2, \ldots, x_n) \leqslant 0, \qquad \text{(b)}$$

où $j = 1, \ldots, m$.

Les quantités H_j sont mesurées à la sortie du système B ou calculées par un dispositif spécial C (cf. fig. II-30). Leurs valeurs sont fournies à un optimisateur automatique à plusieurs étages A en même temps que la grandeur F à minimiser. La tâche de l'optimisateur automatique multiplexe se ramène à établir pour les quantités $x_1, \ldots, x_n$ des valeurs qui satisfassent à la condition d'extremum pour les contraintes supplémentaires données.

Le but poursuivi par l'ordinateur est expliqué fig. II-31 au moyen d'une interprétation géométrique pour le cas de deux variables x_1 et x_2. Reportons les valeurs de ces deux variables sur les axes d'un système de coordonnées cartésiennes du plan (x_1, x_2), et la valeur de $F = F(x_1, x_2)$ sur le troisième axe de coordonnées, vertical et perpendiculaire à ce plan. La fonction $F(x_1, x_2)$ est figurée par une surface z de l'espace à trois dimensions. Le problème consiste à déterminer des valeurs x_1^* et x_2^*, correspondant au point N^* sur le plan (x_1, x_2), et telles que la valeur de F soit minimale et égale à la cote du point N^*. On sait que les valeurs de x_1 et x_2 à l'instant initial correspondent au point M_0 et que la grandeur F est mesurée par la cote du point N_0. Les variations ultérieures de x_1 et x_2 doivent s'effectuer de telle façon que le point M de coordonnées x_1, x_2, partant de la position M_0, tende vers M^*, et que le point N de coordonnées (x_1, x_2, F), partant de la position N_0, tende vers N^*.

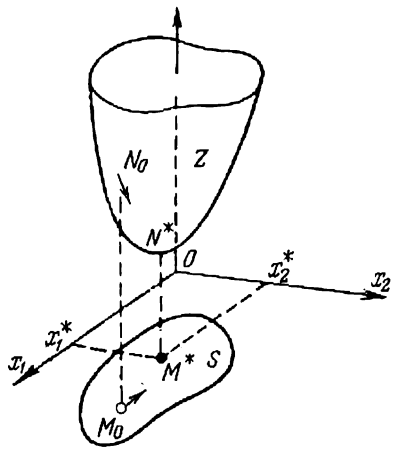


Fig. II-31. Le procéssus de recherche automatique de l'optimum

Le mouvement du point M et sa position finie doivent être tels que la condition (b) soit toujours vérifiée. Cette condition limite le déplacement de M à un certain domaine admissible S du plan (x_1, x_2).

Comment conduire la recherche pour trouver les valeurs x_1^* et x_2^* qui donnent le minimum de la fonction F? Pour répondre à cette question, nous décrirons ci-dessous les principaux modes de recherche.

Recherche aveugle. La fig. II-32 reproduit, en exemple sous forme de rectangle du plan (x_1, x_2), le domaine de variation admissible pour ces variables. Dans le cas général, ce domaine peut avoir une forme quelconque et même être multiplement connexe, c'est-à-dire constitué de plusieurs sous-ensembles séparés. La méthode de la recherche aveugle consiste à parcourir les points du domaine admissible dans un ordre établi à l'avance, ou bien sans ordre aucun,

et à sélectionner le point pour lequel la valeur de F est minimale. La fig. II-32, *a* montre une des formes de recherche aveugle : le *scaning*, où les points du domaine sont parcourus l'un après l'autre dans un ordre déterminé, par exemple ligne après ligne. Une autre forme de recherche aveugle est la *recherche purement aléatoire*, où les points du plan (x_1, x_2) sont choisis au hasard avec une loi de

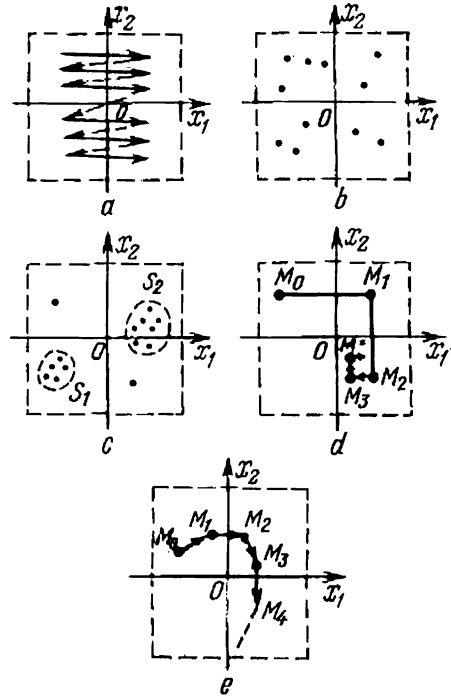


Fig. II-32. Recherhce automatique de l'optimum :
a — scaning ; *b* — recherche purement aléatoire ; *c* — recherche avec analyse des résultats intermédiaires ; *d* — recherche locale ; *e* — méthode de Gauss-Seidel

distribution invariable (fig. II-32, *b*). La recherche aveugle n'est valable que pour des cas relativement simples, et son domaine d'application est limité.

Recherche avec analyse des résultats intermédiaires. Dans ce groupe de méthodes, le programme de recherche n'est pas établi à l'avance, mais dépend des résultats des observations qui précèdent. Supposons, par exemple, qu'ayant effectué lors d'un premier cycle de travail du dispositif une recherche aveugle, on trouve que les plus petites valeurs de F sont groupées dans deux sous-domaines S_1 et S_2, dont le contour est tracé en pointillés (fig. II-32, *c*). La fonction F, dans ce cas, peut être « soupçonnée » d'avoir deux minimums situés dans ces sous-domaines. Alors, au cycle suivant, il

convient de poursuivre la recherche, exclusivement ou préférentiellement, dans ces sous-domaines. Par exemple, si l'on effectue une recherche aléatoire, la loi de probabilité de la composition des valeurs x_1 et x_2 au cycle suivant est remaniée de façon que les points aléatoires tombent plus souvent dans les sous-domaines S_1 et S_2.

Méthodes de recherche locale. Ce sous-groupe de méthodes est d'une portée pratique particulièrement grande. Dans une recherche locale, le point représentatif M, de coordonnées x_1, x_2, se déplace suivant une certaine ligne, des déplacements probatoires permettant de déterminer la direction dans laquelle il faut se déplacer pour diminuer la valeur de F.

Sur la fig. II-32, *d*, par exemple, a lieu à partir du point M_0 un déplacement le long de l'axe x_1, dans une direction telle que F diminue. Dans ces conditions, x_2 est constant et F ne dépend que de la seule variable x_1. Supposons que le minimum de F corresponde au point M^*. Lors du cycle suivant, la quantité x_2 varie de façon analogue tandis que x_1 reste constant. Le mouvement va du point M parallèlement à l'axe des x_2 jusqu'à, disons, M_2, qui est le point où l'on observe un nouveau minimum de F. Au cycle suivant, x_1 varie de nouveau : le mouvement a lieu suivant la ligne M_2M_3, et ainsi de suite. En définitive, le point représentatif M se rapproche à la position M^* correspondant au minimum de F.

Les méthodes locales de recherche peuvent être conçues de telle manière que le déplacement du point représentatif M dans le plan (x_1, x_2) s'effectue suivant une certaine courbe M_0, M_1, M_2, ... (fig. II-32, *e*). Ces méthodes perfectionnées (méthodes de la plus grande pente et du gradient) ont été décrites plus haut.

5. Elaboration de modèles mathématiques par des méthodes statistiques expérimentales. Optimisation statistique

Notions fondamentales et définitions

Dans les cas où l'on n'a pas suffisamment d'information sur le processus considéré, ou dans ceux où le processus est si complexe qu'on ne peut en former un modèle déterministe, on recourt aux méthodes statistiques expérimentales. Le processus est alors considéré comme une « boîte noire ». On fait la distinction entre expériences passive et active.

A l'*expérience passive* se rapporte la méthode traditionnelle où l'on fait une nombreuse série d'essais en faisant varier à tour de rôle chacune des variables, et aussi la collecte du matériel statistique initial en régime d'exploitation normale sur le système industriel. Dans ce cas, le traitement des données expérimentales en vue de l'obtention d'un modèle mathématique est effectué par les méthodes de l'analyse de régression et de corrélation classique.

L'*expérience active* est faite suivant un plan composé à l'avance (*planification de l'expérience*) ; on envisage alors une variation simul-

tanée de tous les paramètres influant sur le processus, ce qui permet de constater d'emblée quelle est la force de l'interaction entre les paramètres et donc de réduire le nombre total d'expériences.

L'emploi des principes d'analyse de régression et de corrélation permet de trouver, lors du traitement des données d'expérience, la dépendance entre les variables et les conditions d'optimum. Dans les deux cas, le modèle mathématique est une courbe de réponse qui relie le paramètre d'optimisation caractérisant les résultats d'une expérience avec les paramètres variables modifiés au cours des essais par l'expérimentateur:

$$y = \varphi(x_1, x_2, \ldots, x_k). \qquad \text{(II,139)}$$

Il est d'usage d'appeler facteurs les variables indépendantes $x_1, x_2, \ldots, x_k$, espace factoriel l'espace à k dimensions des coordonnées $x_1, x_2, \ldots, x_k$ et surface de réponse la représentation de la fonction de réponse dans l'espace factoriel.

Cette surface peut être représentée sous la forme d'un diagramme de contours (fig. II-33), traduisant par exemple la variation de la sortie du produit de réaction (en %) en fonction de la température et de la concentration. Dans le cas considéré, la sortie optimale est concentrée en un domaine peu étendu de la surface. Si les essais et leur traitement étaient effectués par la méthode traditionnelle où l'on modifie une seule variable, toutes les autres étant maintenues constantes, il serait fort probable que l'on arrive à un optimum erroné (points sur la fig. II-33). La planification de l'expérience, au contraire, permet de déboucher rapidement sur la zone de l'optimum (croix sur la fig. II-33) en se mouvant le long de la ligne AB.

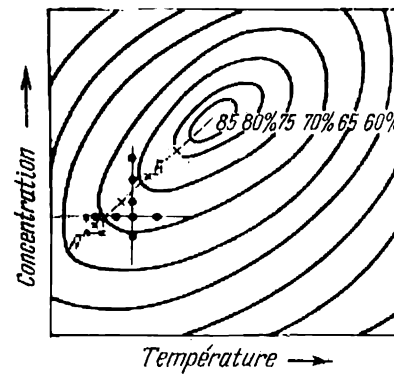


Fig. II-33. Surface de réponse avec optimum

Lorsqu'on utilise les méthodes statistiques, le modèle mathématique se présente sous la forme d'un polynôme, qui est une troncature de la série de Taylor en laquelle se développe la fonction inconnue (II-139):

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j x_j + \sum_{\substack{u,\, j=1 \\ u \neq j}}^{k} \beta_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj} x_j^2 + \ldots \qquad \text{(II,140)}$$

où

$$\beta_j = \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}\bigg|_{\overrightarrow{x=0}} \qquad \beta_{uj} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_u\, \partial x_j}\bigg|_{\overrightarrow{x=0}} \qquad \beta_{jj} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j^2}\bigg|_{\overrightarrow{x=0}}.$$

Du fait que dans le processus réel il existe toujours des variables qui ne peuvent être commandées ni contrôlées, la variation de la grandeur y présente un caractère aléatoire. On obtient donc en traitant les données expérimentales des coefficients b_0, b_j, b_{uj}, b_{jj}, dits coefficients de régression, qui constituent des évaluations des coefficients théoriques β_0, β_j, β_{uj}, β_{jj}. L'équation de régression obtenue d'après l'expérience s'écrira de la façon suivante :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^{k} b_j x_j + \sum_{u,\, j=1}^{k} b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^{k} b_{jj} x_j^2 + \dots \qquad \text{(II,141)}$$

On appelle le coefficient b_0 terme constant de l'équation de régression; les coefficients b_j, effets linéaires; les coefficients b_{jj}, effets quadratiques; les coefficients b_{uj}, effets d'interaction.

Les coefficients de l'équation (II,141) sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min. \qquad \text{(II,142)}$$

N est ici l'étendue de l'échantillon pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres à analyser. La différence f entre cette étendue et le nombre l de liaisons imposées à l'échantillon est appelée le nombre de degrés de liberté de l'échantillon :

$$f = N - l. \qquad \text{(II,143)}$$

Lors de la recherche de l'équation de régression, le nombre de liaisons est égal à celui de coefficients à déterminer.

Le tableau II-5 indique le nombre de coefficients qui doivent être déterminés pour obtenir des équations (polynômes) de degrés divers lorsqu'on suppose qu'il y a de 2 à 5 paramètres indépendants.

Tableau II-5

Nombre de facteurs (paramètres indépendants)	Equation-polynôme			
	du premier degré	du second degré	du troisième degré	du quatrième degré
	Nombre de coefficients			
2	3	6	10	15
3	4	10	20	35
4	5	15	35	70
5	6	21	56	126

Il résulte de ce tableau que le nombre de coefficients à déterminer croît rapidement, aussi bien avec le nombre de paramètres indépendants qu'avec le degré de l'équation.

La forme de l'équation de régression est choisie au moyen d'une sélection expérimentale.

Méthodes d'analyse de régression et de corrélation

En étudiant l'effet d'un paramètre variable x, il est utile de construire une ligne de régression empirique afin de déterminer la forme de l'équation de régression. Pour cela, on divise en intervalles égaux Δx la gamme complète de variation de x sur le champ de corrélation (fig. II-34).

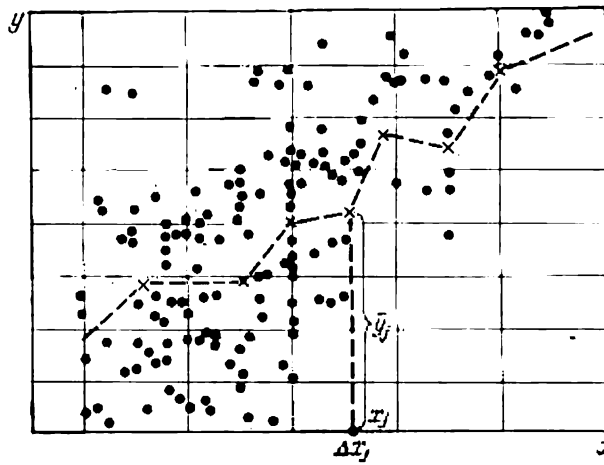


Fig. II-34. Champ de corrélation

Tous les points qui se trouvent dans un intervalle Δx_j donné sont rapportés au milieu x_j de ce segment. A cette fin, on fait le calcul des moyennes partielles $\bar{y}_j$ pour chaque intervalle:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n_j} x_{ji}}{n_j}. \qquad \text{(II,144)}$$

Ici, n_j est le nombre de points contenus dans l'intervalle Δx_j.

$$\sum_{j=1}^{k} n_j = N, \qquad \text{(II,145)}$$

où k est le nombre des intervalles de partition, N l'étendue de l'échantillon.

On joint ensuite successivement les points $(x_j, \bar{y}_j)$ par des segments de droite. La ligne brisée ainsi obtenue est appelée ligne empirique de régression de y par rapport à x. D'après la forme de cette ligne, il est possible de choisir l'équation de régression $\hat{y} = f(x)$.

Le problème de la détermination des paramètres de l'équation de régression se ramène pratiquement à la détermination du minimum d'une fonction de plusieurs variables. Si

$$\hat{y} = f(x, b_0, b_1, b_2, \ldots) \qquad \text{(II,146)}$$

est une fonction dérivable et si l'on demande de choisir $b_0, b_1, b_2, \ldots$ de façon que

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} [y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \ldots)]^2 = \min, \qquad \text{(II,147)}$$

une condition nécessaire pour que $\Phi(b_0, b_1, b_2, \ldots)$ soit minimale est que soient vérifiées les égalités:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_0} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial b_1} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial b_2} = 0, \ldots \qquad \text{(II,148)}$$

ou

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{i=1}^{N} 2[y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \ldots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} = 0, \\ &\sum_{i=1}^{N} 2[y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \ldots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} = 0 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,149)}$$

Après transformation, nous obtiendrons:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{i=1}^{N} y_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} - \sum_{i=1}^{N} f(x_i, b_0, b_1, b_2, \ldots) \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} = 0, \\ &\sum_{i=1}^{N} y_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} - \sum_{i=1}^{N} f(x_i, b_0, b_1, b_2, \ldots) \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} = 0 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,150)}$$

Le système d'équations (II,150) contient autant d'équations qu'il y a de coefficients inconnus $b_0, b_1, b_2, \ldots$ dans l'équation de régression; en statistique mathématique, ce système est appelé s y s t è m e d e s é q u a t i o n s n o r m a l e s.

La quantité Φ est positive ou nulle quels que soient $b_0, b_1, b_2, \ldots$; elle doit donc obligatoirement posséder au moins un minimum. Par suite, si le système des équations normales admet une solution unique, celle-ci donne le minimum de la grandeur Φ. On ne peut résoudre le système (II,150) dans sa forme générale; pour effectuer sa résolution, il faut se donner la fonction f sous une forme concrète.

Régression linéaire d'un paramètre. On demande de déterminer par la méthode des moindres carrés les coefficients de l'équation de régression linéaire

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x \qquad \text{(II,151)}$$

pour une étendue N de l'échantillon.

Le système des équations normales a dans ce cas la forme

$$\sum_{i=1}^{N} y_i - \sum_{i=1}^{N} (b_0 + b_1 x_i) = 0,$$

$$\sum_{i=1}^{N} y_i x_i - \sum_{i=1}^{N} (b_0 + b_1 x_i)\, x_i = 0$$

ou

$$\left.\begin{aligned} N b_0 + b_1 \sum_{i=1}^{N} x_i &= \sum_{i=1}^{N} y_i, \\ b_0 \sum_{i=1}^{N} x_i + b_1 \sum_{i=1}^{N} x_i^2 &= \sum_{i=1}^{N} x_i y_i. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,152)}$$

Il est alors facile de trouver les coefficients b_0 et b_1 à l'aide des déterminants

$$b_0 = \frac{\begin{vmatrix} \sum_{i=1}^{N} y_i & \sum_{i=1}^{N} x_i \\ \sum_{i=1}^{N} x_i y_i & \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} N & \sum_{i=1}^{N} x_i \\ \sum_{i=1}^{N} x_i & \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} x_i y_i}{N \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2} \qquad \text{(II,153)}$$

$$b_1 = \frac{\begin{vmatrix} N & \sum_{i=1}^{N} y_i \\ \sum_{i=1}^{N} x_i & \sum_{i=1}^{N} x_i y_i \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} N & \sum_{i=1}^{N} x \\ \sum_{i=1}^{N} x_i & \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{N \sum_{i=1}^{N} x_i y_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} y_i}{N \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2} \qquad \text{(II,154)}$$

Une fois b_1 connu, il est plus simple de calculer le coefficient b_0 par la première équation du système (II,152):

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}, \qquad \text{(II,155)}$$

où $\bar{y}$ et $\bar{x}$ sont les valeurs moyennes de y et x.

Cette dernière équation montre en particulier qu'il existe entre les coefficients b_0 et b_1 une relation de corrélation.

Pour évaluer la force de la liaison linéaire (II,151), on calcule le coefficient de corrélation du sondage r^*:

$$r^* = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x})(y_i - \overline{y})}{(N-1)\, s_x s_y}, \qquad \text{(II,156)}$$

où s_x, s_y sont les écarts quadratiques moyens du sondage.

On tire de (II,154) et (II,156):

$$r^* = \frac{b_1 s_x}{s_y} = b_1 \sqrt{\frac{N \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N \sum_{i=1}^{N} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} y_i\right)^2}}. \qquad \text{(II,157)}$$

Après avoir trouvé l'équation de régression, on doit faire l'analyse statistique des résultats. Cette analyse consiste à tester la signification de tous les coefficients de régression par comparaison avec l'erreur de reproductibilité et à établir si l'équation est adéquate. Cette discussion porte le nom d'*analyse de régression*.

Pour conduire l'analyse de régression, il faut remplir les conditions suivantes:

1. Le paramètre d'entrée x est mesuré avec une erreur négligeable. L'apparition d'une erreur dans la détermination de y s'explique par la présence dans le processus de variables non explicitées qui ne figurent pas dans l'équation de régression.

2. Les résultats des observations sur les variables de sortie $y_1, y_2, \ldots, y_N$ sont des grandeurs aléatoires indépendantes à distribution normale.

3. Lorsqu'on fait une expérience avec un échantillon d'étendue N, avec pour condition que chaque essai soit répété m fois, les variances de sondage $s_1^2, s_2^2, \ldots, s_N^2$ doivent être homogènes.

La détermination de l'homogénéité des variances consiste en ce qui suit:

1. On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles:

$$\overline{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^{m} y_{iu}}{m} \qquad i = 1, 2, \ldots, N. \qquad \text{(II,158)}$$

2. On détermine les variances de sondage:

$$s_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^{m} (y_{iu} - \overline{y}_i)^2}{m-1} \qquad i = 1, 2, \ldots, N. \qquad \text{(II,159)}$$

3. On calcule la somme des variances:

$$\sum_{i=1}^{N} s_i^2. \qquad \text{(II,160)}$$

4. On forme le rapport:

$$G_{\max} = \frac{s^2_{\max}}{\sum\limits_{i=1}^{N} s_i^2}, \qquad \text{(II,161)}$$

où $s^2_{\max}$ est la valeur maximale des variances de sondage.

Si les variances sont homogènes, alors

$$G_{\max} < G_p\,(N,\ m-1), \qquad \text{(II,162)}$$

où $G_p\,(N,\ m-1)$ est la valeur tabulée du test de Cochrane [23] pour le niveau de signification p.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule la variance de reproductibilité:

$$s^2_{\text{repr}} = \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} s_i^2}{N}. \qquad \text{(II,163)}$$

Le nombre f de degrés de liberté de cette variance est égal à

$$f = N\,(m-1). \qquad \text{(II,164)}$$

La variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression (II,151). Cette estimation est faite par le test de Student:

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}}, \qquad \text{(II,165)}$$

où b_j est le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression et s_{b_j} son écart quadratique moyen.

Si t_j est plus grand que la valeur tabulée $t_p\,(f)$ pour le niveau de signification choisi p et le nombre de degrés de liberté f, le coefficient b_i est significativement différent de zéro; s_{b_j} est déterminé suivant la loi d'accumulation des erreurs [23]:

$$s_{b_j} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial b_j}{\partial y_i}\right)^2 s_i^2}. \qquad \text{(II,166)}$$

Si $s_1^2 = s_2^2 = \ldots = s_N^2 = s^2_{\text{repr}}$, nous obtiendrons

$$s_{b_0} = \sqrt{\frac{s^2_{\text{repr}} \sum\limits_{i=1}^{N} x_i^2}{N \sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}}, \qquad \text{(II,167)}$$

$$s_{b_1} = \sqrt{\frac{s^2_{\text{repr}} N}{N \sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}}. \qquad \text{(II,168)}$$

Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression. Les coefficients restants sont calculés de nouveau, car

les coefficients sont corrélés l'un à l'autre. On vérifie si l'équation est adéquate grâce au test de Fischer[23],

$$F = \frac{s^2_{\text{rés}}}{s^2_{\text{repr}}}, \qquad \text{(II,169)}$$

où s^2_{repr} est la variance de reproductibilité, $s^2_{\text{rés}}$, la variance résiduelle

$$s^2_{\text{rés}} = \frac{m \sum_{i=1}^{N} (\hat{y}_i - \overline{y})^2}{N - l} \qquad \text{(II,170)}$$

et l, le nombre de coefficients de l'équation de régression.

Si le rapport (II,170) est inférieur au rapport tabulé $F_p\,(f_1, f_2)$, l'équation est adéquate.

En l'absence d'essais parallèles et de variance de reproductibilité, on peut estimer la qualité de l'approximation que donne l'équation adoptée en comparant $s^2_{\text{rés}}$ à la variance s^2_y relative à la moyenne :

$$s^2_y = \frac{\sum_{i=1}^{N} (y_i - \overline{y}_i)^2}{N - 1}$$

suivant le test de Fischer

$$F = \frac{s^2_y}{s^2_{\text{rés}}}.$$

Dans ce cas, le test de Fischer indique de combien est réduite la variance relativement à l'équation obtenue en comparaison de la variance relativement à la moyenne. Plus la valeur de F excède la valeur $F_p\,(f_1, f_2)$ fournie par les tables pour le niveau de signification p choisi et les nombres de degrés de liberté $f_1 = N - 1$ et $f_2 = N - l$, plus l'équation de régression est efficiente.

Régression parabolique. Si l'équation de régression est un polynôme d'un certain degré, alors, lorsqu'on applique la méthode des moindres carrés, les coefficients de ce polynôme se trouvent par résolution d'un système d'équations linéaires. Soit par exemple à déterminer suivant la méthode des moindres carrés les coefficients d'une fonction quadratique (parabole du second degré) :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x + b_{11} x^2. \qquad \text{(II,171)}$$

Dans ce cas,

$$\frac{\partial f(x)}{\partial b_0} = 1, \quad \frac{\partial f(x)}{\partial b_1} = x, \quad \frac{\partial f(x)}{\partial b_{11}} = x^2$$

et le système des équations normales a la forme :

$$\left.\begin{aligned} b_0 N + b_1 \sum x_i + b_{11} \sum x_i^2 &= \sum y_i, \\ b_0 \sum x_i + b_1 \sum x_i^2 + b_{11} \sum x_i^3 &= \sum x_i y_i, \\ b_0 \sum x_i^2 + b_1 \sum x_i^3 + b_{11} \sum x_i^4 &= \sum x_i^2 y_i. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II,172)}$$

Les coefficients d'une parabole de degré quelconque seront déterminés par des équations de structure analogue.

Régression transcendante. Pour des échantillons de faible étendue N, une augmentation du degré du polynôme peut conduire à une croissance de la variance résiduelle. Pour diminuer le nombre de coefficients indéterminés, on utilise une régression transcendante. Le calcul des coefficients de régression transcendante peut s'avérer très laborieux, par suite de la nécessité où l'on est de résoudre un système d'équations non linéaires. Le calcul se simplifie si l'on fait un changement de variables. Ainsi, les relations du type exponentielle et puissance fractionnaire

$$\hat{y} = b_0 b_1^x, \quad \hat{y} = b_0 x^{b_1} \tag{II,173}$$

sont linéarisées par passage aux logarithmes:

$$\lg \hat{y} = \lg b_0 + x \lg b_1,$$

$$\lg \hat{y} = \lg b_0 + b_1 \lg x.$$

En posant

$$\lg \hat{y} = \hat{z}, \quad \lg b_0 = a_0,$$

$$\lg b_1 = a_1, \quad \lg x = t,$$

nous obtiendrons pour les nouvelles variables les équations linéaires:

$$\hat{z} = a_0 + a_1 x, \quad z = a_0 + b_1 t.$$

Les coefficients a_0, a_1, b_1 sont déterminés suivant la méthode des moindres carrés. Les coefficients b_0 et b_1 se déduisent des valeurs obtenues pour a_0 et a_1. Il convient cependant de noter que les coefficients de régression de (II,173) ainsi calculés constituent des estimations biaisées pour les coefficients généraux qui leur correspondent.

Evaluation de la force d'une liaison non linéaire. Si l'on estime avoir trouvé l'équation de régression avec une précision suffisante, la variance résiduelle n'est plus conditionnée alors que par l'existence d'une variance de reproductibilité, soit

$$s^2_{\text{rés}} \approx s^2_{\text{repr}}.$$

Plus la contribution de $s^2_{\text{rés}} \approx s^2_{\text{repr}}$ à la variance totale s^2_y est petite, plus la part du hasard dans la liaison entre x et y est elle aussi petite, donc plus forte est cette liaison. Aussi peut-on caractériser la force d'une liaison par la grandeur

$$\xi = \frac{(N-l)\, s^2_{\text{rés}}}{(N-1)\, s^2_y}. \tag{II,174}$$

La liaison est d'autant plus forte que ξ est petit. La quantité

$$\sqrt{1-\xi} = \theta \tag{II,175}$$

est appelée rapport de corrélation. Plus θ est grand, plus la liaison est forte. On a

$$0 \leqslant \theta \leqslant 1. \qquad \text{(II,176)}$$

Si $\theta = 1$, il existe une dépendance fonctionnelle entre les paramètres. En ce qui concerne $\theta = 0$, les grandeurs y et x ne peuvent pas être considérées comme indépendantes, puisque dans les moments d'ordre plus élevé peut se manifester entre elles une liaison qui ne se répercute pas sur les variances. C'est seulement dans le cas d'une distribution normale que l'égalité à zéro du rapport de corrélation révèle sans ambiguïté l'absence de relation entre les grandeurs aléatoires. Le rapport de corrélation, tout comme le coefficient de corrélation dans une régression linéaire, caractérise la force d'une liaison entre les grandeurs aléatoires. L'analyse suivant θ de la force d'une liaison est généralement appelée *analyse de corrélation.*

En cas de régression linéaire, le rapport de corrélation est égal au coefficient de corrélation:

$$\theta = \sqrt{1 - \frac{N-2}{N-1} \cdot \frac{s^2_{\text{rés}}}{s^2_y}} = r^*$$

Méthode de corrélation multiple [24]. S'il est nécessaire d'étudier la liaison de corrélation entre plusieurs grandeurs, on se sert d'équations de régression multiple:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \ldots + b_kx_k. \qquad \text{(II,177)}$$

Nous avons affaire ici non plus à une ligne de régression, mais à une surface de régression pour $k = 2$ et à une hypersurface pour $k > 2$. Dans le cas général, cette surface est appelée, comme on l'a déjà dit plus haut, surface de réponse.

Pour construire la surface de réponse, on porte sur les axes de coordonnées de l'espace des phases les valeurs numériques des paramètres (facteurs). Le matériel statistique de départ est présenté sous la forme du tableau II-6.

Tableau II-6

n° de l'essai	x_1	x_2	x_3	.	x_k	y
1	x_{11}	x_{21}	x_{31}		x_{k1}	y_1
2	x_{12}	x_{22}	x_{32}		x_{k2}	y_2
3	x_{13}	x_{23}	x_{33}		x_{k3}	y_3
.	.	.	.		.	.
.	.	.	.		.	.
.	.	.	.		.	.
N	x_{1N}	x_{2N}	x_{3N}		x_{kN}	y_N

En premier lieu, nous passerons de l'échelle naturelle à une nouvelle échelle en effectuant une normalisation des valeurs de toutes les grandeurs aléatoires, selon les formules [25]:

$$y_i^0 = \frac{y_i - \bar{y}}{s_y}, \quad x_{ji}^0 = \frac{x_{ji} - \bar{x}_j}{s_{x_j}}, \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \ldots, N \\ j = 1, 2, \ldots, K. \end{matrix} \tag{II,178}$$

où y_i^0, x_{ji}^0 sont les valeurs normées des facteurs correspondants; $\bar{y}$, $\bar{x}$, les valeurs moyennes des facteurs; s_y, s_{x_j}, les écarts quadratiques moyens des facteurs:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (y_i - \bar{y})^2}{N-1}}, \quad s_{x_j} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{N-1}}.$$

Le tableau II-7 donne le matériel statistique de départ dans la nouvelle échelle.

Tableau II-7

n° de l'essai	x_1^0	x_2^0	x_3^0	.....	y^0
1	x_{11}^0	x_{21}^0	x_{31}^0		y_1^0
2	x_{12}^0	x_{22}^0	x_{32}^0		y_2^0
3	x_{13}^0	x_{23}^0	x_{33}^0		y_3^0
.	.	.	.		.
.	.	.	.		.
.	.	.	3		.
N	x_{1N}^0	x_{2N}^0	x_{3N}^0		y_N^0

On a, dans cette nouvelle échelle:

$$\begin{matrix} \bar{x}_j^0 = 0, & \bar{y}_0 = 0, \\ s_{x_j^0} = 1, & s_{y_0} = 1. \end{matrix} \tag{II,179}$$

Le coefficient de corrélation d'un échantillon est alors égal à

$$\left.\begin{aligned} r^*_{y^0 x_j^0} &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} y_i^0 x_{ji}^0, \\ r^*_{x_l^0 x_m^0} &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} x_{li}^0 x_{mi}^0, \end{aligned}\right\} \tag{II,180}$$

$$l > m; \; l, m = 1, 2, \ldots, k.$$

Le coefficient de corrélation d'un échantillon calculé par la formule (II,180) est égal au coefficient de corrélation correspondant r^*_{yx} (II,156) entre les variables exprimées dans l'échelle naturelle.

L'équation de régression entre les variables normées n'a pas de terme constant et prend la forme

$$\hat{y}^0 = a_1 x_1^0 + a_2 x_2^0 + \ldots + a_k x_k^0. \qquad \text{(II,181)}$$

On trouve les coefficients de l'équation (II,181) à partir de la condition:

$$S = \sum_{i=1}^{N} (y_i^0 - \hat{y}_i^0)^2 = \min.$$

Les conditions de minimum pour la fonction S sont déterminées de la même façon que dans le cas d'une fonction d'une variable:

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial a_2} = 0 \ldots \frac{\partial S}{\partial a_k} = 0, \qquad \text{(II,182)}$$

le système des équations normales est de la forme:

$$a_1 \sum_{i=1}^{N} (x_{1i}^0)^2 + a_2 \sum_{i=1}^{N} x_{1i}^0 x_{2i}^0 + \ldots + a_k \sum_{i=1}^{N} x_{1i}^0 x_{ki}^0 = \sum_{i=1}^{N} x_{1i}^0 y_i^0,$$

$$a_1 \sum_{i=1}^{N} x_{2i}^0 x_{1i}^0 + a_2 \sum_{i=1}^{N} (x_{2i}^0)^{0,2} + \ldots + a_k \sum_{i=1}^{N} x_{2i}^0 x_{ki}^0 = \sum_{i=1}^{N} x_{2i}^0 y_i^0,$$

. . . . . .

. . . . . .

$$a_1 \sum_{i=1}^{N} x^0{}_{ki} x_{1i}^0 + a_2 \sum_{i=1}^{N} x_{ki}^0 x_{2i}^0 + \ldots + a_k \sum_{i=1}^{N} (x_{ki}^0)^2 = \sum_{i=1}^{N} x_{ki}^0 y_i^0. \qquad \text{(II,183)}$$

Multiplions par $\frac{1}{N-1}$ les premier et second membres des équations. On en tire pour chaque coefficient a_j, d'après (II,183), le coefficient de corrélation de l'échantillon r^*. Etant donné que

$$\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (x_{ji}^0)^2 = s_{x_j^0}^2 = 1,$$

on obtient le système d'équations normales

$$a_1 + a_2 r_{x_1 x_2}^* + a_3 r_{x_1 x_3}^* + \ldots + a_k r_{x_1 x_k}^* = r_{y x_1}^*,$$

$$a_1 r_{x_2 x_1}^* + a_2 + a_3 r_{x_2 x_3}^* + \ldots + a_k r_{x_2 x_k}^* = r_{y x_2}^*,$$

. . . . . .

. . . . . .

$$a_1 r_{x_k x_1}^* + a_2 r_{x_k x_2}^* + a_3 r_{x_k x_3}^* + \ldots + a_k = r_{y x_k}^*. \qquad \text{(II,184)}$$

Notons que $r_{x_l x_m}^* = r_{x_m x_l}^*$. Les coefficients de corrélation se calculent facilement par simple multiplication des colonnes correspondantes du tableau II-7. Pour des processus à plusieurs paramètres, le système (II,184) est d'un ordre élevé, et sa résolution exige l'emploi d'un calculateur.

Une fois résolu le système (II,184), on calcule le c o e f f i c i e n t d e c o r r é l a t i o n m u l t i p l e R:

$$R = \sqrt{a_1 r^*_{yx_1} + a_2 r^*_{yx_2} + \ldots + a_k r^*_{yx_k}}. \qquad \text{(II,185)}$$

Ce coefficient sert d'indice pour la force de la liaison dans le cas d'une régression multiple:

$$0 \leqslant R \leqslant 1. \qquad \text{(II,186)}$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon $f = N - l$ est plus petit. La formule de correction est [25]

$$R' = \sqrt{1 - (1 - R^2)\frac{N-1}{N-l}}, \qquad \text{(II,187)}$$

où R' est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple et l le nombre de coefficients de l'équation de régression (dans le cas (II,177), la quantité l est égale à $k + 1$).

Pour employer pratiquement l'équation (II,181), il faut passer à l'échelle naturelle, selon les formules

$$b_j = a_j \frac{s_y}{s_{x_j}}, \qquad j = 1, 2, \ldots, k; \qquad j \neq 0,$$

$$b_0 = \bar{y} - \sum_{j=1}^{k} b_j \bar{x}_j. \qquad \text{(II,188)}$$

Lorsqu'on dispose d'essais parallèles, on peut calculer la variance de reproductibilité et faire l'analyse statistique de l'équation de régression.

Analyse de régression sous forme matricielle [26]. L'analyse de régression sous forme matricielle est d'un emploi commode pour la résolution des problèmes sur calculateur numérique. Il s'agit de trouver par la méthode des moindres carrés les coefficients de l'équation de régression d'après les données du tableau II-7:

$$\hat{y} = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \ldots + b_k x_k, \qquad \text{(II,189)}$$

où x_0 est une variable fictive égale à 1.

Présentons sous forme matricielle le matériel statistique de départ. Nous appellerons la matrice

$$X = \begin{bmatrix} x_{01} & x_{11}, & \ldots, & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12}, & \ldots, & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{0N} & x_{1N}, & \ldots, & x_{kN} \end{bmatrix} \qquad \text{(II,190)}$$

matrice des *variables indépendantes*, et la matrice colonne

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_N \end{bmatrix} \tag{II,191}$$

vecteur des observations. Introduisons la matrice colonne des coefficients

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ b_k \end{bmatrix}$$

et la matrice transposée de X,

$$X^* = \begin{bmatrix} x_{01} & x_{02}, & \ldots, & x_{0N} \\ x_{11} & x_{12}, & \ldots, & x_{1N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{k1} & x_{k2}, & \ldots, & x_{kN} \end{bmatrix} \tag{II,192}$$

Le système d'équations normales destiné à déterminer b_0, b_1, ..., b_k a la forme

$$\begin{aligned} b_0 \sum x_{0i}^2 + b_1 \sum x_{0i}x_{1i} + \ldots + b_k \sum x_{0i}x_{ki} &= \sum x_{0i}y_i, \\ b_0 \sum x_{1i}x_{0i} + b_1 \sum x_{1i}^2 + \ldots + b_k \sum x_{1i}x_{ki} &= \sum x_{1i}y_i, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ b_0 \sum x_{ki}x_{0i} + b_1 \sum x_{ki}x_{1i} + \ldots + b_k \sum x_{ki}^2 &= \sum x_{ki}y_i. \end{aligned} \tag{II,193}$$

Sous forme matricielle, ce système s'écrit de la façon suivante:

$$X^*XB = X^*Y. \tag{II,194}$$

En effet, en multipliant les matrices X^* et X, nous aurons

$$X^*X = \begin{bmatrix} \sum x_{0i}^2 & \sum x_{0i}x_{1i}, & \ldots, & \sum x_{0i}x_{ki} \\ \sum x_{1i}x_{0i} & \sum x_{1i}^2, & \ldots, & \sum x_{1i}x_{ki} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum x_{ki}x_{0i} & \sum x_{ki}x_{1i}, & \ldots, & \sum x_{ki}^2 \end{bmatrix} \tag{II,195}$$

Après avoir multiplié X^*X par la matrice colonne B, nous obtiendrons la matrice colonne :

$$X^*XB = \begin{bmatrix} b_0 \sum x_{0i}^2 + b_1 \sum x_{0i}x_{1i} + \ldots + b_k \sum x_{0i}x_{ki} \\ b_0 \sum x_{1i}x_{0i} + b_1 \sum x_{1i}^2 + \ldots + b_k \sum x_{1i}x_{ki} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ b_0 \sum x_{ki}x_{0i} + b_1 \sum x_{ki}x_{1i} + \ldots + b_k \sum x_{ki}^2 \end{bmatrix} \qquad \text{(II,196)}$$

La multiplication de la matrice X^* par le vecteur des observations Y donnera :

$$X^*Y = \begin{bmatrix} \sum x_{0i} \quad y_i \\ \sum x_{1i} \quad y_i \\ \cdots\cdots \\ \cdots\cdots \\ \sum x_{ki} \quad y_i \end{bmatrix} \qquad \text{(II,197)}$$

La matrice colonne des coefficients B est déterminée à partir de l'équation (II,194) par

$$B = (X^*X)^{-1}X^*Y, \qquad \text{(II,198)}$$

où $(X^*X)^{-1}$ est la matrice inverse de la matrice (X^*X) :

$$(X^*X)^{-1} = \begin{bmatrix} c_{00} \; c_{01}, \ldots, c_{0k} \\ c_{10} \; c_{11}, \ldots, c_{1k} \\ \cdots\cdots\cdots \\ c_{k0} \; c_{k1}, \ldots, c_{kk} \end{bmatrix} \qquad \text{(II,199)}$$

Les éléments de cette matrice inverse sont définis par la relation

$$c_{jk} - \frac{\left(\sum\limits_{i=1}^{N} x_{ki}x_{ji}\right)'}{\Delta}, \qquad \text{(II,200)}$$

où Δ est le déterminant de la matrice X^*X et $(\sum x_{ki}x_{ji})'$ le cofacteur de l'élément $(\sum x_{ki}x_{ji})$ dans la matrice X^*X.

Pour que la matrice inverse existe, (X^*X) doit être non dégénérée. De ce fait, lorsqu'on utilise la méthode numérique considérée ici, il est nécessaire que les variables $x_1, x_2, \ldots, x_k$ soient linéairement indépendantes. Alors, dans la matrice des variables indépendantes, les éléments d'une colonne ne constituent pas une combinaison linéaire des éléments correspondants des autres colonnes.

Il est nécessaire de calculer à l'avance les coefficients de corrélation du sondage entre les facteurs indépendants. Si deux facteurs sont fortement corrélés, l'un d'entre eux est exclu de la discussion.

Pour déterminer la variance résiduelle, on définit la matrice colonne $\hat{Y}$:

$$\hat{Y} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \hat{y}_N \end{bmatrix} = XB. \qquad \text{(II,201)}$$

Le numérateur de la variance résiduelle s'obtient par multiplication des matrices :

$$[Y - \hat{Y}]^* [Y - \hat{Y}] = \sum_{i=1}^{N} (y_i - \hat{y}_i)^2. \qquad \text{(II,202)}$$

Désignons par β le vecteur colonne des coefficients de régression vraie ; l'espérance mathématique de B est dans ces conditions égale à $M(B) = \beta$. Alors,

$$M[B - \beta)(B - \beta)^*] =$$

$$= \begin{bmatrix} \sigma^2_{b_0} \operatorname{cov}_{b_0 b_1}, \ldots, \operatorname{cov}_{b_0 b_k} \\ \operatorname{cov}_{b_1 b_0} \sigma^2_{b_1}, \ldots, \operatorname{cov}_{b_1 b_k} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \operatorname{cov}_{b_k b_0} \operatorname{cov}_{b_k b_1}, \ldots, \sigma^2_{b_k} \end{bmatrix} \qquad \text{(II,203)}$$

où σ_{b_j} est la variance générale du coefficient b_j, $\operatorname{cov}_{b_j b_k}$ la covariance ou moment de corrélation entre les coefficients b_j et b_k.

Ainsi, les termes diagonaux de la matrice représentent les variances des coefficients nécessaires pour tester l'hypothèse de signification, et les termes non diagonaux, les covariances des coefficients de régression correspondants, qui déterminent la liaison statistique entre les coefficients.

Nous exprimerons la matrice $M[(B - \beta)(B - \beta)^*]$ d'après les résultats des observations, en considérant que $B = (X^*X)^{-1}X^*Y$.

Introduisons le vecteur colonne

$$\overset{0}{Y} = Y - M(Y) \begin{bmatrix} y_1 - m(y_1) \\ y_2 - m(y_2) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_N - m(y_N) \end{bmatrix}.$$

C'est un vecteur aléatoire normal dont les composantes, indépendantes, ont pour variances σ_y^2. Nous aurons alors:

$$M[(B-\beta)(B-\beta)^*] = M\{(X^*X)^{-1} \times$$
$$\times X^*\overset{0}{Y}[(X^*X)^{-1}X^*\overset{0}{Y}]^*\}.$$

La matrice des coefficients des équations normales est symétrique; par suite,

$$[(X^*X)^{-1}]^* = (X^*X)^{-1}.$$

En posant $\sigma_{y_1}^2 = \sigma_{y_2}^2 = \ldots = \sigma_{y_N}^2 = \sigma_y^2$ et, en tenant compte de l'indépendance statistique des erreurs, nous obtiendrons:

$$M(\overset{0}{Y}\overset{0}{Y}^*) = \begin{bmatrix} \sigma_{y_1}^2 & & & 0 \\ & \sigma_{y_2}^2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \sigma_{y_N}^2 \end{bmatrix} = E\sigma_y^2. \qquad \text{(II,204)}$$

On a donc:

$$M[(B-\beta)(B-\beta)^*] = (X^*X)^{-1}\sigma_y^2, \qquad \text{(II,205)}$$

d'où:

$$\sigma_{b_j}^2 = c_{jj}\sigma_y^2, \quad \mathrm{cov}_{b_j b_k} = c_{jk}\sigma^2. \qquad \text{(II,206)}$$

La matrice $(X^*X)^{-1}$ est appelée *matrice des erreurs* ou *matrice de corrélation.*

Du fait que la matrice de corrélation n'est pas diagonale et que, par conséquent, tous les coefficients de régression sont mutuellement liés, il est impossible de tester séparément la signification de chaque coefficient. C'est pourquoi les rapports

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_y\sqrt{c_{jj}}} \qquad \text{(II,207)}$$

ne sauraient être considérés que comme un moyen de rangement des facteurs. On propose ici [27] une procédure d'élimination successive des facteurs non significatifs: le facteur correspondant à la plus petite valeur de t_j est exclu et le calcul continue. L'élimination des facteurs se poursuit tant que diminue la variance résiduelle. Ce faisant, on améliore les propriétés d'interpolation de l'équation de régression; toutefois, les coefficients obtenus sont des estimations biaisées des coefficients généraux qui leur correspondent.

Quand le nombre de facteurs est élevé, le calcul d'une régression multiple nécessite l'emploi de calculateurs numériques.

Obtention des équations de régression multiple par la méthode de Brandon [28]. Dans cette méthode, l'équation de régression est écrite sous la forme

$$\hat{y} = af_1(x_1)\, f_2(x_2) \ldots f_j(x_j) \ldots f_k(k_k), \qquad \text{(II,208)}$$

où $f_j(x_j)$ est une fonction quelconque de la grandeur x_j.

L'ordre dans lequel sont disposés les facteurs $x_1, x_2, \ldots, x_k$ dans l'équation (II,208) n'est pas indifférent pour l'exactitude du traitement des résultats des observations: plus l'influence exercée sur y par le paramètre x_j est grande, plus le numéro d'ordre de l'indice j doit être petit. La forme de la fonction f_j est choisie à l'aide de constructions graphiques. On commence par construire le champ de corrélation et une ligne de régression empirique $y - x_1$ d'après les points de l'échantillon du système de grandeurs $y, x_1, x_2, \ldots$ $\ldots, x_k$. On détermine ainsi un type de dépendance,

$$\hat{y}_{x_1} = f_1(x_1),$$

et l'on calcule par la méthode des moindres carrés les coefficients de cette équation de régression. On compose ensuite l'échantillon pour la nouvelle grandeur

$$y_1 = \frac{y}{f_1(x_1)}, \tag{II,209}$$

qui ne dépend plus de x_1 et est déterminée par les seuls paramètres $x_2, x_3, \ldots, x_k$. On peut donc écrire

$$\hat{y}_1 = af_2(x_2) f_3(x_3) \ldots f_k(x_k). \tag{II,210}$$

D'après les points du nouvel échantillon de valeurs y_1 et x_2, on construit encore une fois le champ de corrélation et une ligne de régression empirique caractérisant la façon dont y_1 dépend de x_2:

$$\hat{y}_{x_2} = f_2(x_2).$$

On calcule ses coefficients, puis l'on compose encore l'échantillon de la nouvelle grandeur

$$y_2 = \frac{y_1}{f_2(x_2)} = \frac{y}{f_1(x_1) f_2(x_2)}, \tag{II,211}$$

qui ne dépend plus des deux facteurs x_1 et x_2 et peut être déterminée à partir de l'équation de régression suivante:

$$\hat{y}_2 = af_3(x_3), \ldots, f_k(x_k). \tag{II,212}$$

Cette procédure de détermination des fonctions $f_3(x_3)$, $f_4(x_4)$, ... se poursuit jusqu'à l'obtention de l'échantillon de la grandeur y_k:

$$y_k = \frac{y_{k-1}}{f(x_k)} = \frac{y}{f_1(x_1) f_2(x_2), \ldots, f_k(x_k)}. \tag{II,213}$$

Cette grandeur ne dépend d'aucun des facteurs $x_1, \ldots, x_k$ et est déterminée par le coefficient de l'équation initiale (II,208):

$$\hat{y}_k = a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} y_{ki},$$

où N est l'étendue de l'échantillon.

Méthodes de planification des expériences

Les méthodes de planification des expériences permettent de réduire au minimum le nombre d'essais nécessaires et de mettre en même temps en évidence la valeur optimale de la fonction cherchée.

Plan optimal à deux niveaux (plan 2^k) [26]. Dans ce cas lors de la planification des expériences, les conditions d'essai constituent les valeurs d'un nombre fixé de n i v e a u x (un pour chaque facteur). Si l'on conduit les expériences sur deux niveaux — pour deux valeurs des facteurs — et si, ce faisant, l'on réalise au cours d'une expérience toutes les combinaisons possibles de k facteurs, l'organisation des essais selon un tel plan porte le nom *d'expérience factorielle complète* (*EFC*), ou *plan* 2^k.

Les niveaux des facteurs constituent alors les frontières du domaine étudié selon un paramètre technologique donné. Supposons par exemple que l'on étudie l'influence sur la sortie de produit y de trois facteurs: la température T dans la gamme 100-200 °C, la pression P = 20-60 at et le temps de séjour τ = 10-30 mn. Le niveau supérieur suivant la température est z_1^{max} = 200 °C, le niveau inférieur, z_1^{max} = 100 °C; z_1^0 = 150 °C, Δz_1 = 50 °C, où

$$z_1^0 = \frac{z_1^{max} + z_1^{min}}{2},$$

$$\Delta z_1 = \frac{z_1^{max} - z_1^{min}}{2}.$$

De façon générale, on a pour tout facteur z_j:

$$z_j^0 = \frac{z_j^{max} + z_j^{min}}{2}, \qquad j = 1, 2, \ldots, k, \tag{II,214}$$

$$\Delta z_j = \frac{z_j^{max} - z_j^{min}}{2}. \tag{II,215}$$

Le point de coordonnées (z_1^0, z_2^0, . . ., z_k^0) est dénommé c e n t r e d u p l a n ou, parfois, n i v e a u f o n d a m e n t a l; Δz_j est l'u n i t é ou i n t e r v a l l e d e v a r i a t i o n suivant l'axe des z_j. Nous passerons du système de coordonnées z_1, z_2, ..., z_k à un nouveau système x_1, x_2, . . ., x_k dont les coordonnées sont sans dimensions. La formule de passage (c o d a g e) est

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j}, \qquad j = 1, 2, \ldots, k. \tag{II,216}$$

Dans le système de coordonnées sans dimensions, le niveau supérieur est égal à +1, le niveau inférieur à —1; les coordonnées du centre du plan sont nulles et coïncident avec l'origine des coordonnées. Dans notre problème, k = 3. Le nombre N des combinaisons possibles de trois facteurs sur les deux niveaux est égal à N =

$= 2^k = 2^3 = 8$. Nous écrirons le plan d'exécution des expériences (matrice de planification) sous la forme du tableau II-8.

Tableau II-8

Matrice de planification 2^3

Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle				Valeurs des facteurs dans le système de coordonnées sans dimensions			Sortie
n° de l'essai	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	y
1	100	20	10	−1	−1	−1	2
2	200	20	10	+1	−1	−1	6
3	100	60	10	−1	+1	−1	4
4	200	60	10	+1	+1	−1	8
5	100	20	30	−1	−1	+1	10
6	200	20	30	+1	−1	+1	18
7	100	60	30	+1	+1	+1	8
8	200	60	30	+1	+1	+1	12

Les valeurs de la sortie y obtenues au terme de la réalisation du plan des expériences sont données dans la deuxième colonne du tableau.

Le plan codé présenté dans le tableau II-8 peut être interprété géométriquement par un cube (fig. II-35) dont les huit sommets sont les huit points d'expérimentation.

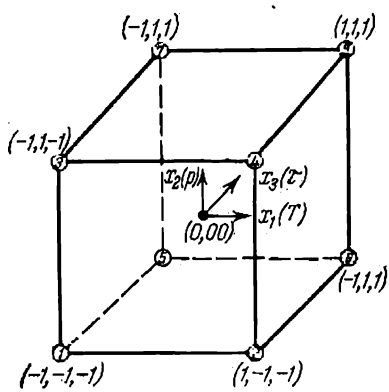


Fig. II-35. Interprétation géométrique d'un plan codé

Nous écrirons la matrice codée de planification 2^3 et les résultats d'expérience en introduisant la variable dite fictive: $x_0 = 1$.

La matrice de planification figurant dans le tableau II-9 possède les propriétés suivantes:

$$\sum_{i=1}^{N} x_{ui} \cdot x_{ji} = 0 \qquad u \neq j,$$

$$u, j = 0, 1, \ldots, k, \qquad \text{(II,217)}$$

$$\sum_{i=1}^{N} x_{ji} = 0, \qquad j = 1, 2, \ldots, k,$$

$$j \neq 0, \qquad \text{(II,218)}$$

$$\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2 = N, \qquad j = 0, 1, \ldots, k, \qquad \text{(II,219)}$$

Tableau II-9

Matrice de planification avec variable fictive

N	x_0	x_1	x_2	x_3	y
1	+1	−1	−1	−1	y_1
2	+1	+1	−1	−1	y_2
3	+1	−1	+1	−1	y_3
4	+1	+1	+1	−1	y_4
5	+1	−1	−1	+1	y_5
6	+1	+1	−1	+1	y_6
7	+1	−1	+1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	+1	y_8

où k est le nombre de facteurs indépendants et N celui des essais dans la matrice de planification.

La première propriété (équation II,217) — l'égalité à zéro des produits scalaires de tous les vecteurs colonnes — s'appelle la propriété d'orthogonalité de la matrice de planification. Grâce à cette propriété, les difficultés liées au calcul des coefficients de l'équation de régression sont fortement réduites, du fait que la matrice des coefficients des équations normales $(\boldsymbol{X}^*\boldsymbol{X})$ devient diagonale et que ses éléments diagonaux sont égaux au nombre N d'essais dans la matrice de planification. Les éléments diagonaux de la matrice inverse $(\boldsymbol{X}^*\boldsymbol{X})^{-1}$ sont:

$$C_{jj} = \frac{1}{N}.$$

Ainsi,

$$\boldsymbol{B} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix} = (\boldsymbol{X}^*\boldsymbol{X})^{-1}\boldsymbol{X}^*\boldsymbol{Y} = \begin{bmatrix} 1/N & & & 0 \\ & 1/N & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1/N \end{bmatrix} \times$$

$$\times \begin{bmatrix} \sum x_{0i}y_i \\ \sum x_{1i}y_i \\ \vdots \\ \sum x_{ki}y_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{\sum x_{0i}y_i}{N} \\ \dfrac{\sum x_{1i}y_i}{N} \\ \vdots \\ \dfrac{\sum x_{ki}y_i}{N} \end{bmatrix}. \qquad \text{(II,220)}$$

Donc, tout coefficient b_j de l'équation de régression est déterminé par le produit scalaire de la colonne y par la colonne x_j corres-

pondante, divisé par le nombre d'essais N dans la matrice de planification :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_{ji} y_i. \qquad \text{(II,221)}$$

En nous servant du plan figurant dans le tableau II-8, nous calculerons d'abord les coefficients de régression de l'équation linéaire

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 \qquad \text{(II,222)}$$

Par exemple, pour déterminer le coefficient b_1 associé à x_1, il faut calculer la somme des produits

$$\begin{array}{ccccc} x_1 & & y & & \\ \left|\begin{array}{c} -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \end{array}\right| & \times & \left|\begin{array}{c} 2 \\ 6 \\ 4 \\ 8 \\ 10 \\ 18 \\ 8 \\ 12 \end{array}\right| & = & \left|\begin{array}{c} -2 \\ +6 \\ -4 \\ +8 \\ -10 \\ +18 \\ -8 \\ +12 \end{array}\right| \\ & & & & \overline{\sum_{i=1}^{8} x_{1i} y_i = 20;} \end{array}$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^{8} x_{1i} y_i}{N} = \frac{20}{8} = +2{,}5.$$

On obtiendra de façon analogue

$$b_0 = 18{,}5, \quad b_2 = -0{,}5, \quad b_3 = +3{,}5.$$

Si l'on considère une équation de régression plus complète, avec coefficients d'interaction, soit

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + \\ + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3, \qquad \text{(II,223)}$$

alors, pour déterminer les coefficients b_{12}, b_{13}, b_{23} (effets d'interaction double) et b_{123} (effet d'interaction triple), il faut compléter la matrice (tableau II-10) de la façon suivante :

Tableau II-10

N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
1	+1	−1	−1	−1	+1	+1	+1	−1	2
2	+1	+1	−1	−1	−1	−1	+1	+1	6
3	+1	−1	+1	−1	−1	+1	−1	+1	4
4	+1	+1	+1	−1	+1	−1	−1	−1	8
5	+1	−1	−1	+1	+1	−1	−1	+1	10
6	+1	+1	−1	+1	−1	+1	−1	−1	18
7	+1	−1	+1	+1	−1	−1	+1	−1	8
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	12

Les effets d'interaction sont déterminés de façon analogue aux effets linéaires; ainsi, pour calculer le coefficient b_{12}, on doit faire les opérations suivantes:

$$\begin{array}{c} x_1x_2 \\ \left|\begin{array}{c} +1 \\ -1 \\ -1 \\ +1 \\ +1 \\ -1 \\ -1 \\ +1 \end{array}\right| \end{array} \times \begin{array}{c} y \\ \left|\begin{array}{c} 2 \\ 6 \\ 4 \\ 8 \\ 10 \\ 18 \\ 8 \\ 12 \end{array}\right| \end{array} = \begin{array}{c} \\ \left|\begin{array}{r} +2 \\ -6 \\ -4 \\ +8 \\ +10 \\ -18 \\ -8 \\ +12 \end{array}\right| \end{array}$$

$$\sum_{i=1}^{8} (x_1x_2)_i\, y_i = -4,$$

$$b_{12} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_1x_2)_i\, y_i}{N} = -\frac{4}{8} = -0{,}5.$$

Les autres coefficients sont obtenus de façon semblable:

$$b_{13} = +0{,}5, \quad b_{23} = -1{,}5, \quad b_{123} = 0{,}25.$$

Si l'on effectue en complément des essais parallèles, on peut déterminer s^2_{repr}, tester la signification des coefficients de régression et, s'il y a des degrés de liberté, vérifier si l'équation est adéquate

Comme, dans l'expérience planifiée du tableau II-6, la matrice

de corrélation $(X^*X)^{-1}$ est une matrice diagonale, soit

$$(X^*X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & & & 0 \\ & 1/N & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1/N \end{bmatrix}$$

les coefficients de l'équation de régression ne sont pas corrélés entre eux. Leur signification peut être vérifiée séparément pour chacun d'eux par le test de Student. L'élimination de l'équation de régression (II,223) d'un coefficient non significatif n'aura pas de conséquences sur les valeurs des autres coefficients. Les coefficients b_j de l'échantillon sont alors ce que l'on appelle des estimations absolument correctes pour les coefficients généraux β_j correspondants :

$$b_j \rightarrow \beta_j. \qquad \text{(II,224)}$$

Ce qui signifie que les valeurs des coefficients de l'équation de régression caractérisent la contribution de chaque facteur à la grandeur y.

Les éléments diagonaux de la matrice de corrélation sont égaux entre eux ; les coefficients des équations (II,223) et (II,224) sont donc déterminés avec une précision identique,

$$s_{b_j} = \frac{s_{\text{repr}}}{\sqrt{N}}. \qquad \text{(II,225)}$$

Supposons par exemple qu'on ait fait complémentairement trois essais parallèles et obtenu les valeurs suivantes de y: $y_1^0 = 8$; $y_2^0 = 9$; $y_3^0 = 8{,}8$. On en tire :

$$\overline{y}^0 = \frac{\sum_{i=1}^{3} y_i^0}{3} = 8{,}6\,;$$

$$s_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{3} (y_i^0 - \overline{y}^0)^2}{2} = 0{,}28\,;$$

$$s_{\text{repr}} = 0{,}55\,;$$

$$s_{b_j} = \frac{0{,}55}{\sqrt{8}} = 0{,}2.$$

Evaluons la signification des coefficients par le test de Student :

$$t_0 = \frac{|b_0|}{s_{b_0}} = \frac{8{,}5}{0{,}2} = 42{,}5 \qquad t_1 = \frac{|b_1|}{s_{b_1}} = \frac{2{,}5}{0{,}2} = 12{,}5$$

$$t_2 = \frac{|b_2|}{s_{b_2}} = 2{,}5 \qquad t_3 = \frac{|b_3|}{s_{b_3}} = 17{,}5$$

$$t_{12} = \frac{|b_{12}|}{s_{b_{12}}} = 2{,}5 \qquad t_{13} = \frac{|b_{13}|}{s_{b_{13}}} = 2{,}5$$

$$t_{23} = \frac{|b_{23}|}{s_{b_{23}}} = 7{,}5 \qquad t_{123} = \frac{|b_{123}|}{s_{b_{123}}} = 1{,}25$$

Pour le niveau de signification $p = 0{,}05$ et le nombre de degrés de liberté $f = 2$, la valeur tabulée du test de Student est $t_p(f) = 4{,}3$. Ainsi, les coefficients b_2, b_{12}, b_{13} et b_{123} sont non significatifs et doivent être exclus de l'équation de régression. Celle-ci prend alors la forme :

$$\hat{y} = 8{,}5 + 2{,}5x_1 + 3{,}5x_3 - 1{,}5x_2x_3. \qquad \text{(II,226)}$$

Vérifions par le test de Fischer que l'équation est adéquate :

$$F = \frac{s^2_{\text{rés}}}{s^2_{\text{repr}}};$$

$$s^2_{\text{rés}} = \frac{\sum_{i=1}^{8} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l} = \frac{6}{4} = 1{,}5;$$

$$s^2_{\text{repr}} = 0{,}28;$$

l, nombre de coefficients significatifs dans l'équation de régression, est égal à 4. Donc,

$$F = \frac{1{,}5}{0{,}28} = 5{,}3.$$

La valeur tabulée du critère de Fischer [23] pour $p = 0{,}05$, $f_1 = 4$, $f_2 = 2$ est

$$F_p(f_1, f_2) = 19{,}3$$

d'où

$$F < F_p(f_1, f_2).$$

Par conséquent, l'équation (II,226) décrit l'expérience de façon adéquate.

Répliques fractionnaires. Si l'équation peut être obtenue en se bornant à une approximation linéaire, on réduit fortement le nombre d'essais en utilisant ce que l'on nomme répliques fractionnaires de l'expérience factorielle complète, ou expérience factorielle fractionnaire (EFF). Pour qu'une réplique fractionnaire soit un plan orthogonal, il faut prendre pour réplique l'expérience factorielle complète la plus proche. Ce faisant, le nombre d'essais doit être supérieur à celui des coefficients inconnus dans l'équation de régression. Supposons qu'il nous faille obtenir une approximation linéaire d'une portion peu étendue de la surface de réponse pour trois facteurs indépendants :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3.$$

Tableau II-11

N	x_0	x_1	x_2	x_1x_2
1	+1	+1	+1	+1
2	+1	−1	−1	+1
3	+1	−1	+1	−1
4	+1	+1	−1	−1

Pour résoudre ce problème, on peut se limiter à quatre essais en utilisant la colonne x_1x_2 comme plan pour x_3 (tableau II-12) dans la planification de l'EFC 2^2 du tableau II-11.

Tableau II-12

N	x_0	x_1	x_2	x_3
1	+1	+1	+1	+1
2	+1	−1	−1	+1
3	+1	−1	+1	−1
4	+1	+1	−1	−1

Un tel plan abrégé — la moitié de l'EFC 2^3 — porte le nom de *semi-réplique de l'EFC* 2^3. En usant d'une telle planification, il est possible d'estimer le terme constant et les trois coefficients de l'équation de régression relatifs aux termes linéaires.

Dans la pratique, on ne peut généralement pas postuler à priori la nullité des effets d'interaction; toutefois, on est souvent fondé à supposer que certains d'entre eux sont petits par rapport aux effets linéaires. Si les coefficients de régression correspondant aux produits doubles ne sont pas nuls, nous trouverons des coefficients qui sont des estimations mixtes pour les coefficients généraux:

$$\left.\begin{aligned} b_1 &\to \beta_1 + \beta_{23} \\ b_2 &\to \beta_2 + \beta_{13} \\ b_3 &\to \beta_3 + \beta_{22} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II, 227)}$$

où les β sont les espérances mathématiques pour les coefficients correspondants.

Ces coefficients généraux ne peuvent pas être estimés séparément d'après le plan, qui comporte en tout quatre essais (tableau II-12); en effet, dans ce cas, les colonnes des termes linéaires et des produits doubles sont indiscernables. Si par exemple nous calculons, en complément aux colonnes figurant dans le tableau II-12, une nouvelle

colonne pour le produit x_1x_3, nous verrons que les éléments de cette colonne sont égaux exactement aux éléments de la matrice x_2. Ainsi, une diminution du nombre d'essais aboutit à l'obtention des estimations mixtes pour les coefficients. Afin de déterminer quels sont les coefficients généraux qui sont estimés simultanément, il est commode de se servir du procédé suivant: ayant mis x_3 à la place de x_1x_2 (cf. tableau II-11), on obtient la relation

$$x_3 = x_1x_2, \tag{II,228}$$

appelée relation de génération. Multiplions par x_3 les deux membres de cette relation:

$$x_3^2 = x_1x_2x_3.$$

Ce faisant, nous obtiendrons à droite la colonne unité:

$$1 = x_1x_2x_3. \tag{II,229}$$

Le produit (II,229) porte le nom de contraste de détermination; il permet de déterminer commodément dans quelles colonnes les éléments sont identiques.

En multipliant par x_1, x_2, x_3 tour à tour le contraste de détermination, nous obtiendrons:

$$\begin{aligned} x_1 &= x_1^2x_2x_3 = x_2x_3, \\ x_2 &= x_1x_3, \\ x_3 &= x_1x_2. \end{aligned} \tag{II,229a}$$

Aux relations (II,229a) ainsi obtenues correspond le système d'estimations mixtes (II,227).

Lorsqu'on utilise une expérience factorielle fractionnaire (EFF), il faut avoir une idée claire de ce qu'on appelle le pouvoir de résolution de la réplique fractionnaire, c'est-à-dire déterminer à l'avance quels sont les coefficients qui constituent des estimations non mixtes pour les coefficients généraux correspondants. Suivant le problème posé, on sélectionne alors la réplique fractionnaire qui permet d'extraire de l'expérience le maximum d'information.

Par exemple, dans le problème à quatre facteurs ($k = 4$), on peut prendre pour relation de génération

$$x_4 = x_1x_2x_3 \tag{II,230}$$

ou l'un quelconque des effets d'interaction double, par exemple

$$x_4 = x_1x_2. \tag{II,231}$$

La matrice de planification associée à la relation de génération (II-230) est représentée dans le tableau II-13.

En se servant du contraste de détermination $1 = x_1x_2x_3x_4$, on obtient alors le système suivant d'estimations simultanées:

Tableau II-13

N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4
1	+1	+1	+1	+1	+1
2	+1	−1	−1	+1	+1
3	+1	−1	+1	+1	−1
4	+1	+1	−1	+1	−1
5	+1	+1	+1	−1	−1
6	+1	−1	−1	−1	−1
7	+1	−1	+1	−1	+1
8	+1	+1	−1	−1	+1

$$
\begin{aligned}
x_1 &= x_2x_3x_4 & b_1 &\to \beta_1 + \beta_{234} \\
x_2 &= x_1x_3x_4 & b_2 &\to \beta_2 + \beta_{134} \\
x_3 &= x_1x_2x_4 & b_3 &\to \beta_3 + \beta_{124} \\
x_4 &= x_1x_2x_3 & b_4 &\to \beta_4 + \beta_{123} \\
x_1x_2 &= x_3x_4 & b_{12} &\to \beta_{12} + \beta_{34} \\
x_1x_3 &= x_2x_4 & b_{13} &\to \beta_{13} + \beta_{24} \\
x_1x_4 &= x_2x_3 & b_{14} &\to \beta_{14} + \beta_{23}
\end{aligned}
\qquad (II,232)
$$

Dans les problèmes réels, il arrive bien plus souvent aux interactions triples d'être nulles qu'aux interactions doubles. Donc, si c'est surtout par leur sens physique que les problèmes nous intéressent, il faut prendre la relation de génération

$$x_4 = x_1x_2x_3.$$

Pour la relation de génération (II,231), la matrice de planification a la forme suivante (tableau II-14):

Tableau II-14

N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4
1	+1	+1	+1	+1	+1
2	+1	−1	−1	+1	+1
3	+1	−1	+1	+1	−1
4	+1	+1	−1	+1	−1
5	+1	+1	+1	−1	+1
6	+1	−1	−1	−1	+1
7	+1	−1	+1	−1	−1
8	+1	+1	−1	−1	−1

Le contraste de détermination est exprimé par la relation

$$1 = x_1 x_2 x_4.$$

On obtient le système d'estimations suivant:

$$\begin{aligned}
x_1 &= x_2 x_4 & b_1 &\to \beta_1 + \beta_{24} \\
x_2 &= x_1 x_4 & b_2 &\to \beta_2 + \beta_{14} \\
x_3 &= x_1 x_2 x_3 x_4 & b_3 &\to \beta_3 + \beta_{1234} \\
x_4 &= x_1 x_2 & b_4 &\to \beta_4 + \beta_{12} \\
x_1 x_3 &= x_2 x_3 x_4 & b_{13} &\to \beta_{13} + \beta_{234} \\
x_2 x_3 &= x_1 x_3 x_4 & b_{23} &\to \beta_{23} + \beta_{134} \\
x_3 x_4 &= x_1 x_2 x_4 & b_{34} &\to \beta_{34} + \beta_{124}
\end{aligned} \qquad \text{(II,233)}$$

Par conséquent, il est judicieux d'utiliser la réplique fractionnaire dont la relation de génération est (II,231) $x_4 = x_1 x_2$ si nous sommes surtout intéressés par les coefficients β_{13}, β_{23} et β_{34}. On emploie généralement des répliques fractionnaires à degré de fractionnement plus élevé (répliques 1/4, répliques 1/8, etc.). Une réplique fractionnaire dans laquelle p effets linéaires sont égaux aux effets d'interaction est désignée par 2^{k-p}.

Ainsi donc, les plans optimaux à deux niveaux 2^k et 2^{k-p} présentent les avantages suivants: ces plans sont orthogonaux, et par suite les calculs sont simples; tous les coefficients sont déterminés indépendamment l'un de l'autre; chaque coefficient est calculé d'après les résultats de tous les N essais; tous les coefficients de régression sont déterminés avec une variance identique et minimale. Il faut aussi noter que les plans linéaires 2^k et $2^{k-p}_{\hat{y}}$ possèdent la propriété de r o t a t a b i l i t é. Vu l'absence de corrélation entre les coefficients, on a d'après la loi d'addition des variances, dans le cas d'une équation linéaire, pour k facteurs [23]:

$$s^2_{\hat{y}} = s^2_{b_0} + x_1^2 s^2_{b_1} + \ldots + x_k^2 s^2_{b_k}. \qquad \text{(II,234)}$$

Comme $s^2_{b_j} = s_{\text{repr}}/N$, il vient

$$s^2_{\hat{y}} = \frac{s^2_{\text{repr}}}{N}(1 + x_1^2 + \ldots + x_k^2) = \frac{s^2_{\text{repr}}}{N}(1 + \rho^2); \qquad \text{(II,235)}$$

$$\rho^2 = \sum_{j=1}^{k} x_j^2,$$

où ρ^2 est le carré du rayon d'une sphère dans l'espace à k dimensions.

On peut prendre la quantité inverse de $s^2_{\hat{y}}$ comme mesure de l'information contenue dans l'équation de régression.

D'après (II,235), la quantité d'information décroît proportionnellement au rayon ρ^2 de la sphère et de façon identique pour tous les points équidistants. Une planification possédant cette propriété est appelée *planification rotatable.*

Optimisation par la méthode de la plus grande pente suivant la surface de réponse. Le problème de l'optimisation se pose ainsi: on doit déterminer les coordonnées (x_1^{opt}, x_2^{opt}, . . ., x_k^{opt}) du point extrémal de la surface de réponse $y = f(x_1, x_2, \ldots, x_k)$ (fig. II-36). Construisons pour le cas $k = 2$ les sections $y = \text{const}$ formant les contours de la surface de réponse (fig. II-37). En général, dans une expérience traditionnelle, on fixe l'un des facteurs, x_1 par exemple,

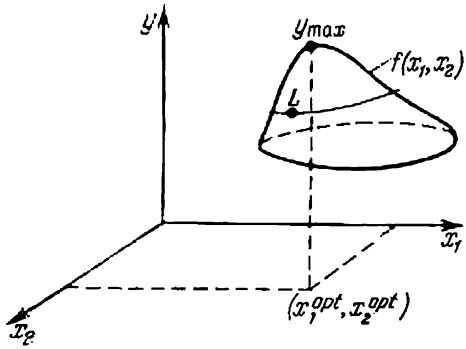


Fig. II-36. Surface de réponse pour $K = 2$

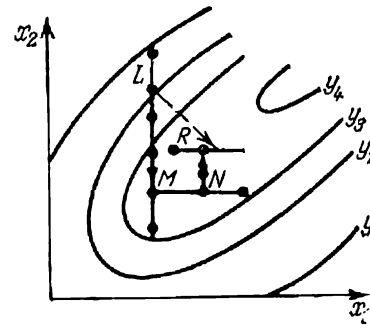


Fig. II-37. Courbes de niveau d'une surface de réponse pour $K = 2$

et l'on se déplace à partir d'un point L dans la direction de l'axe x_2. Les coordonnées du point L sont connues d'après des essais préalables. Le déplacement suivant x_2 se poursuit tant que y n'a pas cessé de croître (fig. II-37). Au point où le résultat est le meilleur (M), on fixe la valeur x_2 et l'on commence à se déplacer dans la direction de l'axe x_1. Au point N, on fixe de nouveau x_1 et l'on recommence à se mouvoir selon la variable x_2, et ainsi de suite. Il est évident que le chemin qui mène vers l'extremum par la ligne brisée $LMNR$... n'est pas le plus court. On sait que le déplacement par le chemin le plus bref, le plus rapide est celui qui suit le gradient perpendiculairement aux lignes $y = \text{const}$ (il est indiqué par des pointillés sur la fig. II-37). Si la surface de réponse est décrite dans le cas général par $y = f(x_1, x_2, \ldots, x_k)$, le gradient de cette fonction est

$$\operatorname{grad} f = \frac{\partial f}{\partial x_1}\vec{i} + \frac{\partial f}{\partial x_2}\vec{j} + \ldots + \frac{\partial f}{\partial x_k}\vec{k}, \qquad \text{(II,236)}$$

où $\vec{i}$, $\vec{j}$, . . ., $\vec{k}$ sont les vecteurs unités dans la direction des axes de coordonnées.

On suppose que la fonction f est continue, univoque et sans points singuliers.

Box et Wilson [29] ont proposé une méthode de déplacement par « pas» sur la surface de réponse. On fait une expérience dans le voisinage du point L pour décrire localement cette surface par une

équation de régression linéaire :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2.$$

On se déplace ensuite sur la surface de réponse dans la direction du gradient de l'approximation linéaire :

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = b_1, \quad \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = b_2.$$

Lorsqu'on mène les essais, la grandeur du pas doit être proportionnelle au produit du coefficient b_j par l'intervalle de variation, soit $b_j \Delta z_j$. Si une seule approximation linéaire ne suffit pas, on fait une nouvelle série d'essais avec pour centre le point qui correspond à la plus grande valeur de y, et l'on trouve la nouvelle direction de déplacement sur la surface de réponse. Ce processus se pourruit pas à pas jusqu'à ce qu'on parvienne au domaine voisin de l'extremum, ou domaine « presque stationnaire ».

Description du domaine « presque stationnaire ». Dans ce domaine, les effets d'interaction et les effets quadratiques deviennent significatifs. On peut établir la proximité du « domaine presque stationnaire » en faisant des essais complémentaires au centre du plan ($x_1 = 0$, $x_2 = 0$, . . ., $x_k = 0$) et en calculant la valeur de la moyenne $\bar{y}^0$; celle-ci est une estimation du terme constant de l'équation de régression théorique $\bar{y}^0 \to \beta_0$, tandis que le b_0, calculé dans l'expérience factorielle selon la formule

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{0i} y_i}{N},$$

est une estimation simultanée pour le terme constant et la somme des termes quadratiques,

$$b_0 \to \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj}$$

si l'équation de régression théorique est un polynôme du second degré. Par suite, la différence

$$b_0 - \bar{y}_0 \to \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj} \qquad \text{(II,237)}$$

peut jusqu'à un certain point servir de mesure de la courbure de la surface.

Le domaine presque stationnaire est décrit par des équations non linéaires.

A l'heure actuelle, les seuls plans qui soient suffisamment au point sont ceux élaborés pour des polynômes du second degré. Par ailleurs, les surfaces du second ordre se prêtent facilement à la

systématisation. Pour qu'une surface de réponse soit décrite par des polynômes du second degré, il faut que dans les plans les facteurs indépendants prennent au moins trois valeurs différentes.

Une expérience factorielle complète 3^k comporte un trop grand nombre d'essais :

k	3	4	5
$3k$	27	81	243

Il est possible de réduire le nombre d'essais si l'on se sert des plans dits de composition, ou plans séquentiels, proposés par Box et Wilson [29]. Le « noyau » de ces plans est constitué par une EFC 2^k pour $k < 5$ ou une réplique fractionnaire de celle-ci pour $k \geqslant 5$. Si l'équation linéaire de régression s'est avérée inadéquate, il faut :

1) ajouter $2k$ points répartis « en étoile » sur les axes de coordonnées de l'espace factoriel : $(\pm\alpha, 0, \ldots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \ldots, 0)$, ..., $(0, 0, \ldots, 0, \pm\alpha)$, où α, distance du centre du plan à un point de l'« étoile », est le bras de l'« étoile » ;

2) augmenter le nombre n_0 des expériences au centre du plan.

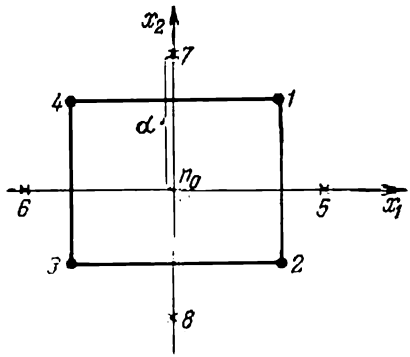


Fig. II-38. Construction du plan de composition pour $K = 2$

Pour k facteurs, le nombre total d'essais dans la matrice du plan de composition sera :

$$N = 2^k + 2k + n_0 \qquad k < 5 ;$$
$$N = 2^{k-1} + 2k + n_0 \qquad k \geqslant 5. \qquad \text{(II,238)}$$

Voyons la construction des plans de composition sur l'exemple $k = 2$ (fig. II-38). Les points 1, 2, 3, 4 constituent l'EFC 2^2 et les points 5, 6, 7, 8, les points « en étoile », de coordonnées $(\pm\alpha, 0)$ et $(0, \pm\alpha)$; les coordonnées des n_0 essais au centre du plan sont nulles (0, 0).

La valeur du bras de l'étoile α et le nombre d'essais n_0 au centre du plan dépendent du plan qui a été choisi.

Plans orthogonaux du second ordre. Les plans de composition se ramènent aisément à un choix du bras de l'étoile α par orthogonalisation. Aucune contrainte n'est imposée, ce faisant, au nombre d'essais n_0 au centre du plan. On prend alors habituellement n_0 égal à un.

Considérons la matrice du plan de composition pour $k = 2$ (fig. II-38) en posant $n_0 = 1$ (tableau II-15) :

Tableau II-15

N	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
2	+1	+1	−1	−1	+1	+1
3	+1	−1	−1	+1	+1	+1
4	+1	−1	+1	−1	+1	+1
5	+1	$+\alpha$	0	0	α^2	0
6	+1	$-\alpha$	0	0	α^2	0
7	+1	0	$+\alpha$	0	0	α^2
8	+1	0	$-\alpha$	0	0	α^2
9	+1	0	0	0	0	0

Sous sa forme générale, cette matrice n'est pas orthogonale, car

$$\sum_{i=1}^{N} x_{0i}x_{ij}^2 \neq 0, \qquad \sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2 x_{ui}^2 \neq 0. \tag{II,239}$$

Réduisons la matrice donnée (tableau II-15) à une forme orthogonale. Pour cela, nous transformerons les variables quadratiques :

$$x_j' = x_j^2 - \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2}{N} = x_j^2 - \overline{x_j^2}. \tag{II,240}$$

Alors,

$$\sum_{j=1}^{N} x_{0i}x_{ji}' = \sum_{i=1}^{N} x_{ij}^2 - N\overline{x_j^2} = 0, \tag{II,241}$$

$$\sum_{i=1}^{N} x_{ji}'x_{ui}' \neq 0. \tag{II,242}$$

Pour rendre la matrice de planification entièrement orthogonale, on choisit la grandeur α du bras de l'étoile d'après la condition de nullité du terme non diagonal de la matrice de corrélation $(X^*X)^{-1}$. Le tableau II-16 donne les valeurs de α pour différents nombres de facteurs [26].

Pour $k = 2$, une matrice orthogonale du second ordre a la forme du tableau II-17.

En vertu de l'orthogonalité de la matrice de planification, les coefficients de régression sont tous déterminés indépendamment l'un

Tableau II-16

	Nombre k de facteurs indépendants			
	2	3	4	5
Noyau du plan	2^2	2^3	2^4	2^{5-1} $x_5 = x_1x_2x_3x_4$
α	1,00	1,215	1,414	1,547

Tableau 11-17

N	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^1	x_2^1
1	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3
2	+1	+1	−1	−1	+1/3	+1/3
3	+1	−1	−1	+1	+1/3	+1/3
4	+1	−1	+1	−1	+1/3	+1/3
5	+1	+1	0	0	+1/3	−2/3
6	+1	−1	0	0	+1/3	−2/3
7	+1	0	+1	0	−2/3	+1/3
8	+1	0	−1	0	−2/3	+1/3
9	+1	0	0	0	−2/3	−2/3

de l'autre, suivant la formule

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{ji} y_i}{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2}, \qquad \text{(II,243)}$$

et les variances des coefficients sont:

$$s_{b_j}^2 = \frac{s_{\text{repr}}^2}{\sum_{i=1}^{N} x_{ij}^2}. \qquad \text{(II,244)}$$

Au terme des calculs effectués sur la matrice à colonnes transformées, on obtiendra pour les effets quadratiques une équation de la forme:

$$\hat{y} = b_0' + b_1x_1 + b_2x_2 + \ldots + b_kx_k + b_{12}x_1x_2 + \ldots + b_{(k-1)k}x_{k-1}x_k + \\ + b_{11}(x_1^2 - \overline{x_1^2}) + \ldots + b_{kk}(x_k^2 - \overline{x_k^2}). \qquad \text{(II,245)}$$

Pour passer à l'écriture habituelle, on détermine b_0 selon la formule

$$b_0 = b'_0 - b_{11}\overline{x_1^2} - \ldots - b_{kk}\overline{x} \qquad \text{(II,246)}$$

et on l'estime avec une variance égale à

$$s_{b_0}^2 = s_{b'_0}^2 + (\overline{x_1^2})^2 s_{b_{11}}^2 + \ldots + (\overline{x}_k)^2 s_{b_{kk}}^2. \qquad \text{(II,247)}$$

Connaissant la variance de reproductibilité, on teste la signification des coefficients et l'adéquation de l'équation

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \ldots + b_kx_k + b_{12}x_1x_2 + \\ + \ldots + b_{(k-1)k}x_{(k-1)}x_k + b_{11}x_1^2 + \ldots + b_kx_k^2,$$

qui est vérifiée par le test de Fischer en formant le rapport des variances $F = s_{\text{rés}}^2/s_{\text{repr}}^2$. L'équation est adéquate si le rapport F ainsi obtenu est inférieur à celui qui est tabulé pour le niveau de signification p (égal en général à 0,05) et pour les nombres de degrés de liberté f_1 et f_2 de la variance résiduelle et de la variance de reproductibilité :

$$F < F_p\,(f_1, f_2),$$

où $f_1 = N - l$ est le nombre de degrés de liberté de la variance résiduelle ; f_2, celui de la variance de reproductibilité ; N, le nombre d'essais dans la matrice de planification ; l, le nombre de coefficients dans une équation de régression du second degré.

Pour k facteurs,

$$l = (k+1) + k + C_k^2 = (k+1) + k + \frac{k!}{2!\,(k-2)!}, \qquad \text{(II,248)}$$

où C_k^2 est le nombre de combinaisons de k facteurs 2 à 2, égal au nombre des effets d'interaction double dans l'équation (II,245).

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student $t_j = b_j/s_{b_j}$. Un coefficient est significatif si $t_j > t_{p=0,05}\,(f_2)$, où f_2 est le nombre de degrés de liberté de la variance de reproductibilité.

Les coefficients d'une équation de régression obtenue à l'aide de plans orthogonaux du second ordre sont déterminés avec des précisions différentes [cf. (II,244)], alors que les plans orthogonaux du premier ordre assurent aux coefficients une précision identique.

Plans rotatables du second ordre. Un plan orthogonal du second ordre ne possède pas la propriété de rotatabilité ; par suite, les erreurs dans la détermination de y peuvent être moindres aux points d'expérience de la surface de réponse qu'aux points obtenus par le calcul d'après l'équation de régression.

Box et Hunter [30] ont proposé une planification rotatable du deuxième ordre. Pour que le plan de composition soit rotatable,

on choisit la valeur α du bras de l'étoile à partir des conditions

$$\alpha = 2^{k/4}, \quad \alpha = 2^{(k-1)/4}.$$

Le nombre n_0 des points au centre du plan est augmenté afin de rendre non dégénérée la matrice X^*X. Le tableau II-18 donne les valeurs de α et n_0 pour différents nombres k de facteurs indépendants.

Tableau 11-18

	Nombre de facteurs indépendants								
	2	3	4	5	6	6	6	7	7
«noyau» du plan	2^2	2^3	2^4	2^5	2^{5-1}	2^6	2^{6-1}	2^7	2^{7-1}
α	1,414	1,682	2,00	2,378	2,00	2,828	2,378	3,333	2,828
n_0	5	6	7	10	6	15	9	21	14

Pour $k = 2$, la matrice de planification rotatable du 2ème ordre est reproduite ci-dessous (tableau II-19).

Tableau II-19

N	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
2	+1	+1	−1	−1	+1	+1
3	+1	−1	−1	+1	+1	+1
4	+1	−1	+1	−1	+1	+1
5	+1	+1,414	0	0	2	0
6	+1	−1,414	0	0	2	0
7	+1	0	+1,414	0	0	2
8	+1	0	−1,414	0	0	2
9	+1	0	0	0	0	0
10	+1	0	0	0	0	0
11	+1	0	0	0	0	0
12	+1	0	0	0	0	0

La matrice de planification rotatable du deuxième ordre n'est pas orthogonale, car

$$\sum_{i=1}^{N} x_{0i} x_{ji}^2 \neq 0,$$

$$\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2 x_{ui}^2 \neq 0.$$

Les coefficients b_{jj} sont corrélés entre eux ainsi qu'avec le terme constant b_0. Par suite, pour déterminer les coefficients de l'équation de régression, il faut résoudre le système d'équations normales en inversant la matrice X^*X :

$$B = (X^*X)^{-1} XY;$$
$$s^2_{b_j} = c_{jj} s^2_{\text{repr}}, \tag{II,249}$$

où c_{jj} est l'élément diagonal correspondant de la matrice de corrélation $(X^*X)^{-2}$.

Compte tenu du caractère spécifique de la matrice X^*X en planification rotatable, on peut, en résolvant l'équation matricielle (II-249), obtenir également les formules générales permettant de calculer les coefficients de l'équation de régression et leurs variances :

$$b_0 = \frac{A}{N}\left[2\lambda_4^2 (k+2)(0y) - 2\lambda_4 C \sum_{j=1}^{k} (jjy)\right], \tag{II,250}$$

$$b_j = \frac{C}{N}(jy), \tag{II,251}$$

$$b_{jj} = \frac{A}{N}\left[C^2 [(k+2)\lambda_4 - k](jjy) + C^2(1-\lambda_4)\sum_{j=1}^{k}(jjy) - 2\lambda_4 C(0y)\right], \tag{II,252}$$

$$b_{uj} = \frac{C^2}{N\lambda_4}(ujy), \tag{II,253}$$

$$s^2_{b_0} = \frac{2A\lambda_4^2(k+2)}{N} s^2_{\text{repr}}, \tag{II,254}$$

$$s^2_{b_j} = \frac{C}{N} s^2_{\text{repr}}, \tag{II,255}$$

$$s^2_{b_{jj}} = \frac{A[(k+1)\lambda_4 - (k-1)]C^2}{N} s^2_{\text{repr}}, \tag{II,256}$$

$$s^2_{b_{uj}} = \frac{C^2}{\lambda_4 N} s^2_{\text{repr}}. \tag{II,257}$$

Ici,

$$(0y) = \sum_{i=1}^{N} x_{0i} y_i, \quad (juy) = \sum_{i=1}^{N} x_{ji} x_{ui} y_i,$$

$$(jy) = \sum_{i=1}^{N} x_{ji} y_i, \quad (jjy) = \sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2 y_i,$$

$$C = \frac{N}{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2}, \quad A = \frac{1}{2\lambda_4[(k+2)\lambda_4 - k]},$$

$$\lambda_4 = \frac{Nk \sum_{i=1}^{s} n_i \rho_i^4}{(k+2)\left(\sum_{i=1}^{s} n_i \rho_i^2\right)^2}, \tag{II,258}$$

où s est le nombre de sphères circonscrites autour du centre du plan, ρ le rayon d'une sphère, n le nombre des points situés sur la sphère de rayon ρ, N le nombre total de points dans le plan rotatable:

$$\sum_{i=1}^{s} n_i = N.$$

Lorsqu'on utilise des plans rotatables du deuxième ordre, il n'est plus nécessaire de mener un complément des essais parallèles pour estimer la variance de reproductibilité. Celle-ci est déterminée par les essais au centre du plan. A ce propos, pour vérifier si l'équation obtenue d'après un plan rotatable du deuxième ordre est adéquate, on procède de la façon suivante.

On cherche la somme des carrés résiduelle,

$$S_1 = \sum_{i=1}^{N} (y_i - \hat{y}_i)^2,$$

avec le nombre de degrés de liberté

$$f_1 = N - l = N - \frac{(k+2)(k+1)}{2}$$

D'après les essais au centre du plan, on détermine la somme des carrés de reproductibilité

$$S_2 = \sum_{i=1}^{n_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2,$$

avec le nombre de degrés de liberté

$$f_2 = n_0 - 1.$$

On cherche ensuite la somme des carrés caractérisant la non-adéquation,

$$S_3 = S_1 - S_2,$$

dont le nombre de degrés de liberté est égal à

$$f_3 = f_1 - f_2 = N - \frac{(k+2)(k+1)}{2} - (n_0 - 1).$$

On vérifie l'adéquation par le test en F,

$$F = \frac{S_3/f_3}{S_2/f_2}.$$

L'équation est adéquate si

$$F < F_{p=0,05}(f_3, f_2).$$

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. Si l'un des effets quadratiques s'avère non significatif, il faut après l'avoir exclu recalculer les coefficients de l'équation de régression.

Etude de la surface de réponse. L'équation de régression du second degré qui décrit de façon adéquate le domaine « presque stationnai-

re» est étudiée dans le but de déterminer les coordonnées de l'optimum. Pour ce faire, on passe généralement du polynôme du second degré obtenu d'après les résultats des essais à une équation standard, canonique [26].

Considérons l'équation de régression à deux facteurs indépendants:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2. \qquad \text{(II,259)}$$

Sous forme canonique, cette équation devient:

$$\hat{y} - \hat{y}_S = B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2, \qquad \text{(II,260)}$$

où $\hat{y}_s$ est la valeur du résultat au point S.

La transformation de l'équation (II,259) en l'équation sous forme canonique (II,260) s'accomplit en deux étapes: par translation de l'origine des coordonnées au point S, on s'affranchit des termes

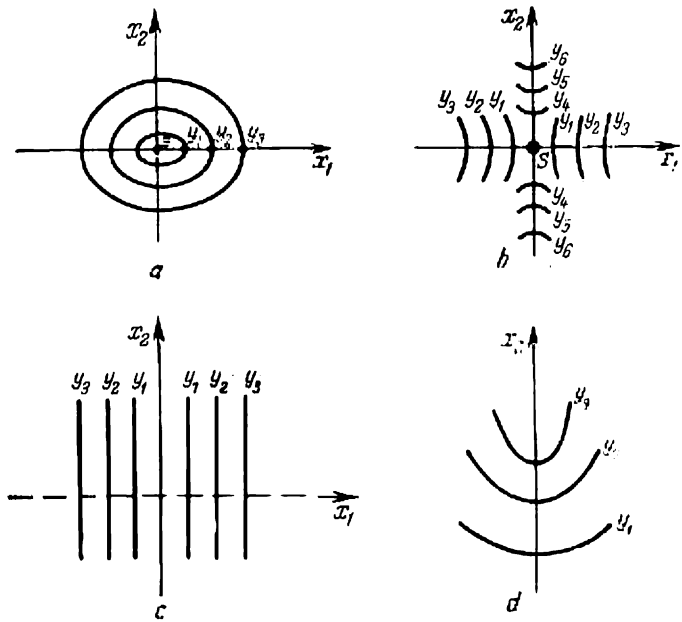


Fig. II-39. Surfaces de réponse pour les équations de type canonique

linéaires; par rotation d'un certain angle des axes de coordonnées, on s'affranchit de l'effet d'interaction. Les surfaces de réponse sont systématisées d'après la forme des équations canoniques:

1. Si B_{11} et B_{22} ont le même signe, la surface de réponse est un paraboloïde elliptique. Les sections de cette surface par les plans $\hat{y}$ = const sont des ellipses (fig. II-39, *a*). Le centre S de la figure

est un maximum si B_{11} et B_{22} sont négatifs, un minimum s'ils sont positifs.

2. Si B_{11} et B_{22} ont des signes différents, la surface de réponse est un paraboloïde hyperbolique (« selle»). Les sections de cette surface sont des hyperboles (fig. II-39, *b*) ; le point S est un minimax.

3. Si l'un des coefficients est nul, soit $B_{22} = 0$, la surface de réponse a une arête stationnaire (cf. fig. II-39, *c*) ; on assiste alors à un étirement indéfini de la surface.

4. Si l'un des coefficients (B_{22}) est nul et le centre est rejeté à l'infini, alors, en translatant l'origine des coordonnées en tel ou tel point choisi de façon convenable dans le voisinage du centre du plan, on obtient l'équation d'une parabole (fig. II-39, *d*) :

$$\hat{y} - \hat{y}_S = B_{11}X_1^2 + B_2X_2.$$

Pour rechercher l'extremum en cas de minimax ou de croissance en hauteur, on se sert des méthodes de programmation non linéaire.

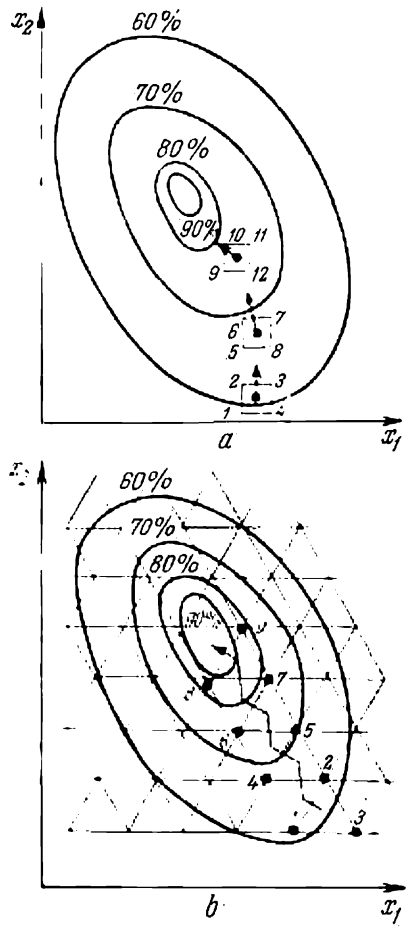


Fig. II-40. Schéma du déplacement vers le domaine de l'optimum :
a — ligne de plus grande pente ; *b* — méthode du simplexe

Méthode simpliciale de planification d'une expérience et d'optimisation. De travaux [31-33] sont apparus il y a relativement peu de temps, dans lesquels on propose d'utiliser au stade de l'ascension la *méthode simpliciale de planification des expériences* (*plan du simplexe*). Au début de l'ascension, on planifie la série d'essais initiale de telle façon que les points correspondant aux conditions de réalisation de ces essais forment un simplexe régulier dans un espace factoriel à plusieurs dimensions. On entend par simplexe régulier un ensemble de $k + 1$ points équidistants l'un de l'autre dans l'espace à k dimensions. Dans l'espace à une dimension, un simplexe est un segment de droite. Pour deux facteurs, un simplexe est constitué par un triangle équilatéral, pour trois facteurs, une pyramide triangulaire régulière (tétraèdre régulier), etc.

Après avoir mené la première série d'essais, on met en évidence le point (essai) correspondant aux conditions pour lesquelles on obtient les moins bons résultats. Ce point est remplacé par un nouveau point, qui en est l'« image par réflexion» relativement à la face opposée du simplexe (on appelle f a c e d'un simplexe à k dimensions un ensemble de k points de ce simplexe). Ce dernier point forme avec les points restants un nouveau simplexe régulier, dont le centre de gravité est décalé par rapport au centre de gravité précédent dans la direction du point le plus mauvais — centre de gravité des autres points. Dans le cas général, cette direction n'est pas la plus rapide, mais elle est orientée dans le sens d'un relèvement de la qualité du processus.

Une fois réalisé l'essai au point supplémentaire, on recommence la confrontation des résultats et l'on met en évidence le point le plus mauvais, lequel est remplacé par son « image par réflexion», et ainsi de suite. Cette procédure d'ascension par pas avec rejet successif des points les plus mauvais est poursuivie jusqu'à ce que l'on ait atteint le domaine « presque stationnaire».

La fig. (II-40) montre les représentations géométriques de la méthode habituelle de plus grande pente (a) et de la méthode du simplexe (b), dont la trajectoire est une ligne brisée oscillant autour de la ligne de plus grande pente. Il convient de remarquer que bien que ce chemin soit en zigzag, le nombre total d'essais nécessaire pour atteindre le domaine de l'optimum peut être assez petit; en effet, ce n'est qu'au commencement qu'il faut faire $k+1$ essais; ensuite, chaque pas s'accompagne de l'exécution d'un seul essai supplémentaire, dont les conditions sont choisies en se fondant sur l'analyse des résultats précédents.

Si l'on répartit les variables sans dimensions conformément à la matrice

$$X = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 \dots & x_j \dots & & x_{k-1} & x_k \\ -x_1 & x_2 & x_j & & x_{k-1} & x_k \\ 0 & -2x_2 & x_j & & x_{k-1} & x_k \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & -jx_j & & x_{k-1} & x_k \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & -(k-1) & x_{k-1} & x_k \\ 0 & 0 & 0 & & 0 & -kx_k \end{bmatrix} \qquad \text{(II,261)}$$

où

$$x_j = \sqrt{\frac{1}{2j(j-1)}}, \qquad \text{(II,262)}$$

alors, on peut démontrer que les points de cette matrice forment un simplexe régulier à k dimensions dont le centre est situé à l'origine

des coordonnées et dont le côté est égal à un. La hauteur de ce simplexe (distance d'un sommet à la face opposée) est

$$h_j = \frac{j+1}{\sqrt{2j(j+1)}}. \qquad \text{(II,263)}$$

Pour k facteurs indépendants, le nombre d'essais dans la matrice du simplexe est égal à $N = k + 1$. Les plans du simplexe se rangent dans la catégorie des plans dits saturés, dans lesquels le nombre des essais est égal à celui des coefficients de l'équation de régression.

Dans la matrice précédente, on a les relations

$$\sum_{i=1}^{N} x_{ji}x_{li} = 0, \quad j \neq l, \; j, \; l = 1, \; 2, \; \ldots, \; k,$$

$$\sum_{i=1}^{N} x_{ij} = 0,$$

mais la condition $\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2 = N$ n'est pas vérifiée.

Quel que soit j, la somme $\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2$, pour la $j^{\text{ème}}$ colonne, est égale à:

$$\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2 = j\frac{1}{2j(j+1)} + j^2\frac{1}{2j(j+1)} = 0{,}5. \qquad \text{(II,264)}$$

Par suite, pour un plan du simplexe, la matrice de corrélation $(X^*X)^{-1}$ a la forme

$$(X^*X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & & & & & 0 \\ & 2 & & & & \\ & & 2 & & & \\ & & & \cdot & & \\ & & & & \cdot & \\ & & & & & \cdot \\ 0 & & & & & 2 \end{bmatrix} \qquad \text{(II,265)}$$

et les coefficients de régression sont déterminés d'après les formules

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i}{N}, \quad b_j = 2\sum_{i=1}^{N} x_{ji}y_i, \quad j = 1, \; 2, \; \ldots, \; k.$$

Les plans du simplexe, qui sont des plans rotatables, ont pour principal défaut l'absence de ce que l'on appelle la *d*-optimalité. Il s'agit de la propriété que possèdent les plans dont le déterminant de la matrice de corrélation $|(X^*X)^{-1}|$ est de valeur minimale pour un nombre d'essais N donné.

Dans les plans orthogonaux, la variance des coefficients se trouve par la formule

$$s_{b_j}^2 = \frac{s_{\text{repr}}^2}{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2}$$

Pour un plan du simplexe,

$$s_{b_j}^2 = \frac{s_{\text{repr}}^2}{0,5} = 2s_{\text{repr}}^2. \qquad \text{(II,266)}$$

Pour un plan optimal à deux niveaux,

$$s_{b_j}^2 = \frac{s_{\text{repr}}^2}{N}.$$

De la sorte, la variance des coefficients dans les plans ± 1 est moindre que dans le cas d'un plan du simplexe.

Il n'est possible de construire des plans saturés du type ± 1 que pour un nombre de facteurs égal à $4l - 1$, où l est un entier positif. Pour $k = 3, 7, 15, 31$, par exemple, on obtiendra ainsi des répliques fractionnaires d'une expérience factorielle complète.

Pour utiliser dans la pratique la matrice du simplexe, on calcule à l'avance les valeurs numériques de ses éléments:

$$\boldsymbol{X} = \begin{bmatrix} 0,5 & 0,289 & 0,204 & 0,158 & 0,129 & 0,109 \\ -0,5 & 0,289 & 0,204 & 0,158 & 0,129 & 0,109 \\ 0 & -0,578 & 0,304 & 0,158 & 0,129 & 0,109 \\ 0 & 0 & -0,612 & 0,158 & 0,129 & 0,109 \\ 0 & 0 & 0 & -0,632 & 0,129 & 0,109 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0,645 & 0,109 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,655 \end{bmatrix} \qquad \text{(II,267)}$$

Pour k facteurs, le plan d'expérience sous forme adimensionnée se compose de k colonnes de la matrice $\boldsymbol{X}$ et de $k + 1$ lignes. Une fois réalisé le simplexe initial, on analyse les résultats afin de mettre en évidence le point le plus mauvais, puis, en formant le « reflet » de ce point par rapport au centre de la face opposée du simplexe, on trouve les conditions d'exécution du nouvel essai à effectuer en échange de l'essai éliminé. Ces conditions au point image peuvent être trouvées de la façon suivante:

$$x_j^{(k+2)} = 2x_j^{(c)} - x_j^{(l)}, \quad j = 1, 2, \ldots, k, \qquad \text{(II,268)}$$

où $x_j^{(l)}$ est la $j^{\text{ème}}$ coordonnée du point le plus mauvais, $x_j^{(k+2)}$ la $j^{\text{ème}}$ coordonnée du nouveau point obtenu par reflexion, $x_j^{(c)}$ la $j^{\text{ème}}$ coordonnée du centre de la face opposée:

$$x_j^{(c)} = \frac{\sum_{i=1}^{k+1} x_j^{(i)}}{k}, \quad i \neq l. \qquad \text{(II,269)}$$

Il est possible de construire un simplexe à $k + 1$ dimensions en introduisant un seul nouveau point pour compléter le simplexe initial à k dimensions. Cette procédure est nécessaire quand on a considéré le processus étudié comme dépendant de k facteurs alors qu'il dépend encore d'un $(k + 1)^{\text{ème}}$ facteur. La valeur de ce $(k+1)^{\text{ème}}$ facteur, pour une raison ou pour une autre, n'avait pas varié dans l'expérience. Dans ce cas, tous les points du simplexe à k dimensions représentent en réalité des points de l'espace à $k + 1$ dimensions situés dans l'hyperplan $x_{k+1} = d$, où d est la valeur fixée du $(k + 1)^{\text{ème}}$ facteur sous forme adimensionnée. Il s'ensuit des relations géométriques que pour construire un simplexe de dimension $k + 1$ à partir du simplexe à k dimensions, il faut trouver le centre de gravité de ce dernier simplexe dans l'espace à $k + 1$ dimensions et mener par ce point la perpendiculaire à l'hyperplan où se trouvent les points du simplexe à k dimensions. Si l'on porte sur cette perpendiculaire un segment de longueur h_{k+1} (hauteur du simplexe à $k + 1$ dimensions), on obtient un point qui forme avec les points initiaux le simplexe à $k + 1$ dimensions. Les coordonnées de ce nouveau point sont $x_1^{(0)}$; $x_2^{(0)}$; . . . $x_j^{(0)}$; . . . $x_k^{(0)}$; $d + h_{k+1}$, où $x_j^{(0)}$ est la $j^{\text{ème}}$ coordonnée du centre du simplexe initial.

Dans la méthode factorielle ordinaire, l'adjonction d'un nouveau paramètre rend nécessaire de doubler le nombre des essais. Notons encore d'autres avantages de la méthode du simplexe : au contraire de la méthode de plus grande pente d'après Box et Wilson, cette méthode n'impose pas de contraintes sur l'approximation par un hyperplan de la surface de réponse ; la précision des essais peut être moindre, puisqu'un classement incorrect des résultats ne fait que rallonger le chemin vers l'optimum ; en outre, la méthode simpliciale permet de considérer en même temps plusieurs paramètres d'optimisation.

Plan d'évolution d'une expérience. Dans les conditions de production à grande échelle, en atelier ou à l'usine, la planification d'une expérience est effectuée à l'aide d'une méthode proposée par Box [34] et dite du plan d'évolution (EVOP). Cette dénomination a été donnée par analogie avec l'évolution biologique, parce que cette méthode utilise de petites variations des paramètres indépendants, en conditions de production, de la même façon que les mutations dans le processus de la sélection naturelle.

Du point de vue cybernétique, la méthode du plan d'évolution apparaît comme une commande à action en retour technologique. Elle ramène le problème de recherche de la solution optimale à la discrimination d'une petite variation du signal utile y sur un important champ de bruit.

Le processus de production étudié est divisé en différentes « phases » composées de plusieurs « cycles » réitératifs. On réalise à chaque cycle un certain nombre d'essais avec le même ensemble de niveaux pour les variables indépendantes (fig. II-41). Ces essais

constituent une expérience factorielle complète ou forment une réplique fractionnaire. Après l'accomplissement de chaque phase, on procède au traitement des résultats d'observation et l'on prend une décision relativement aux conditions dans lesquelles se déroulera le processus de production dans la phase suivante. Le nombre n de cycles est choisi de façon à pouvoir distinguer de faibles signaux sur fond fluctuant. On utilise pour cela la méthode habituelle

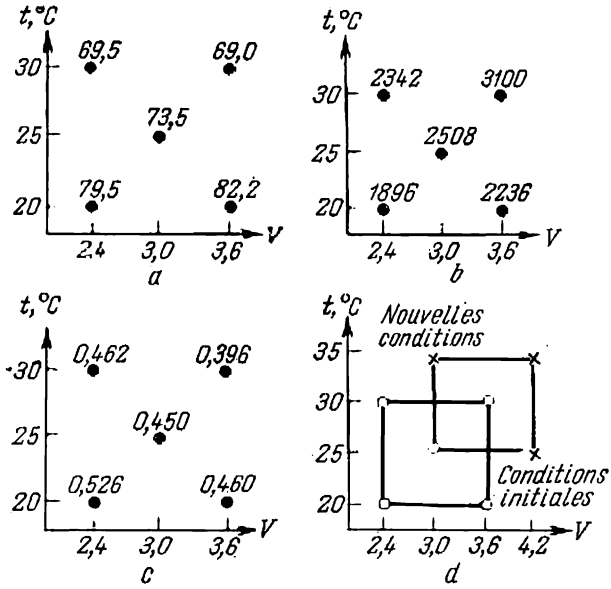


Fig. II-41. Représentation graphique d'un plan d'évolution (les trois premiers graphes montrent les résultats des essais dans la première phase):
a — sortie de produit en %; *b* — productivité journalière; *c* — coût de l'unité de produit; *d* — planification de la deuxième phase

d'accumulation des résultats des mesures, fondée sur le fait que l'erreur sur la moyenne de n observations indépendantes est $\sqrt{n}$ fois moindre que l'erreur sur une mesure isolée.

La fig. II-41 illustre la méthode du plan d'évolution dans un cas où l'on a fait varier deux variables dans le processus chimique: la température t de la réaction et la vitesse V de l'amenée de substance. Trois paramètres d'optimisation y ont été étudiés en même temps: la sortie de produit A, la productivité B et le coût C.

Chaque cycle était constitué par une expérience factorielle complète 2^2 avec un point central. Les fig. II-41,*a* à II-41,c donnent les valeurs des paramètres d'optimisation obtenues dans la première phase qui se composait de quatre cycles. La fig. II-41,*a* représente la variation de la sortie de produit A avec t et V; la fig. II-41,*b* — la variation de la productivité B avec t et V; la fig. II-41,*c* — la variation du coût du produit C avec t et V. Il a été montré que les

conditions optimales pour le coût ($t = 30$ °C; $V = 3{,}6$) ne correspondaient pas aux conditions optimales pour la sortie de produit ($t = 20$ °C; $V = 3{,}6$).

La fig. II-41,*d* reproduit le passage à la planification de la deuxième phase, où l'on prend pour point nul le point de la première phase qui a correspondu aux conditions optimales selon l'indice de coût C. On adopte habituellement comme point nul le point le plus favorable de la phase précédente.

Après l'accomplissement de chaque phase, l'expérimentateur peut prendre l'une des décisions suivantes: 1) changer de point nul et, par conséquent, décaler toute l'expérience; 2) modifier l'intervalle de variation des variables; 3) changer de variables indépendantes: laisser les anciennes variables au niveau optimal choisi et commencer à faire varier de nouvelles variables.

Le rôle d'estimation pour la proximité de l'optimum, ou de mesure de la courbure de la surface de réponse, peut être assumé par la « variation de la moyenne», calculée comme la différence entre la moyenne globale sur toutes les observations et la valeur y_0 obtenue au point nul:

$$\frac{y_1+y_2+y_3+y_4+y_0}{5}-y_0=\frac{y_1+y_2+y_3+y_4-4y_0}{5}.$$

Si la « variation de la moyenne» est une grandeur positive, les expériences sont menées dans le voisinage d'un minimum, en une partie concave de la surface de réponse. Si elle est négative, la recherche s'effectue dans le voisinage d'un maximum, en une partie convexe de cette surface.

Dans l'exemple considéré (cf. fig. II-41), la « variation de la moyenne» s'est avérée non significative pour tous les paramètres d'optimisation, ce qui montre que les recherches ont été faites loin de l'extremum.

Plusieurs travaux [35-37] ont été consacrés à l'emploi de la méthode du plan d'évolution en chimie et en technologie chimique.

Exemple II-13. On a à déterminer le mode de dépendance de la solubilité du thiosulfate de sodium (y) en fonction de la température (x). L'étendue de l'échantillon est $N = 9$. Les données expérimentales sont fournies dans le tableau II-20.

Tableau II-20

x (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
y (%)	33,5	37,0	41,2	46,1	50,0	52,0	56,3	64,3	69,9

Solution. L'équation de régression est cherchée sous la forme

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x.$$

Nous déterminerons les coefficients b_1 et b_0 respectivement d'après les formules (II,154) et (II,155). Pour cela, nous présenterons les données expérimentales et les résultats du calcul sous la forme du tableau II-21:

Tableau II-21

N	x	y	x^2	xy	y^2	$x+y$	$(x+y)^2$
1	0	33,5	0	0	1 122,25	33,5	1 122,25
2	10	37,0	100	370	1 369,00	47,0	2 209,00
3	20	41,2	400	824	1 697,44	61,2	3 745,44
4	30	46,1	900	1 383	2 125,21	76,1	5 791,21
5	40	50,0	1 000	2 000	2 500,00	90,0	8 100,00
6	50	52,8	2 500	2 645	2 798,1	102,9	10 588,41
7	60	56,8	3 600	3 408	3 226,24	116,8	13 642,24
8	70	64,3	4 900	4 501	4 134,49	134,3	18 036,49
9	80	69,9	6 400	5 592	4 886,01	149,9	22 470,01
Σ	300	451,7	20 400	20 723	23 859,05		85 705,05

Les deux dernières colonnes du tableau II-21 ne sont utilisées que pour vérifier les calculs selon la formule:

$$\sum_{i=1}^{N}(x_i+y_i)^2=\sum_{i=1}^{N}x_i^2+2\sum_{i=1}^{N}x_iy_i+\sum_{i=1}^{N}y_i^2.$$

Dans le cas traité, on a $87705{,}05 = 20\,400 + 2\cdot 20\,723 + 23\,859{,}05$; les calculs ont donc été effectués correctement.

Les sommes obtenues dans le tableau précédent servent à déterminer les coefficients b_0 et b_1:

$$b_1=\frac{9\cdot 20\,723-360\cdot 451{,}7}{9\cdot 20\,400-360^2}=0{,}44;$$

$$b_0=\frac{451{,}7-0{,}44\cdot 360}{9}=\frac{293{,}3}{9}=32{,}6.$$

Nous déterminerons le coefficient de corrélation de sondage par la formule (II,157):

$$r^*=0{,}44\sqrt{\frac{9\cdot 20\,400-360^2}{9\cdot 23\,859{,}05-451{,}7^2}}=0{,}44\sqrt{\frac{54\,000}{10\,699}}=0{,}99.$$

La valeur de ce coefficient est très proche de un; par conséquent, la dépendance entre x et y est pratiquement linéaire et a la forme:

$$\hat{y}=32{,}6+0{,}44\,x.$$

Exemple II-14[38]. On a à déterminer le mode de dépendance du degré d'extraction d'acide sulfurique y à partir de solutions d'attaque en fonction des facteurs suivants: x_1, concentration en H_2SO_4 dans la solution initiale; x_2, concentration en sulfate ferreux; x_3, rapport volumique alcool-acide. Le matériel statistique initial est fourni par un échantillon d'une étendue N de 105 mesures, obtenu par expérience passive.

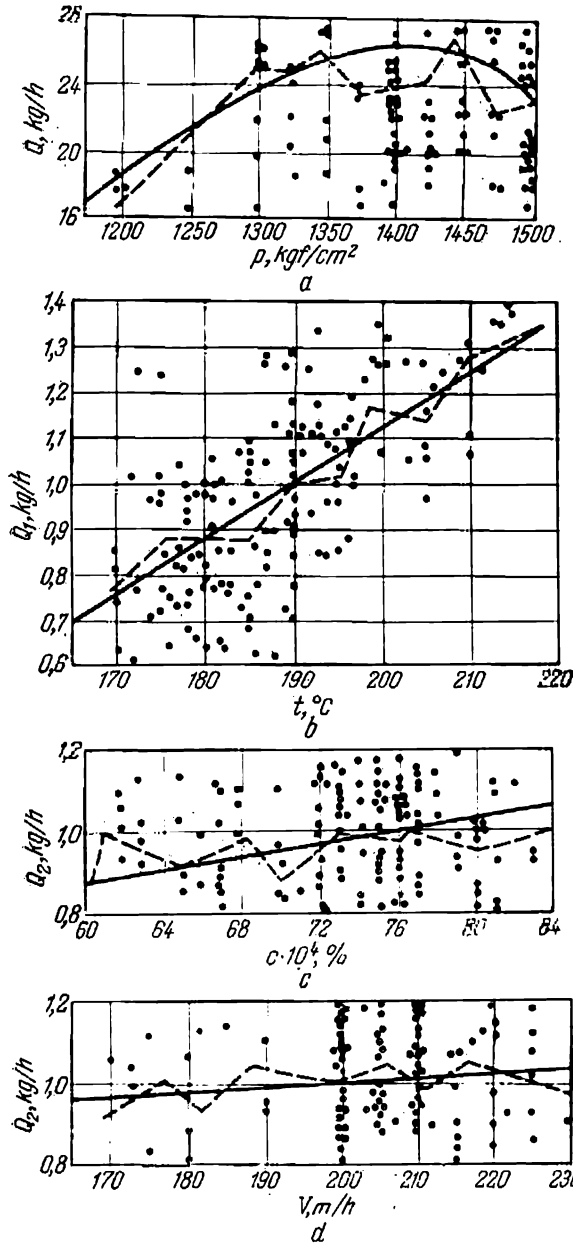


Fig. II-42. Champ de corrélation de l'exemple II-45.

S o l u t i o n. On sait de par des essais préalables que la dépendance entre le degré d'extraction d'acide sulfurique et les facteurs choisis comporte un caractère linéaire. De ce fait, on cherche cette dépendance sous la forme d'une équation de régression linéaire,

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3,$$

par la méthode de corrélation multiple. Les résultats de l'expérience sont tous transcrits en échelle standard selon les formules (II,178). On calcule ensuite par (II,180) les coefficients de corrélation de sondage:

$$r^*_{yx_1} = 0{,}212, \qquad r^*_{x_1x_2} = -0{,}417,$$
$$r^*_{yx_2} = 0{,}043, \qquad r^*_{x_1x_3} = -0{,}128,$$
$$r^*_{yx_3} = 0{,}903, \qquad r^*_{x_2x_3} = 0{,}046.$$

Les valeurs obtenues pour ces coefficients sont portées dans le système d'équations (II,184). On obtiendra finalement:

$$\left.\begin{aligned} a_1 - 0{,}417\ a_2 - 0{,}128\ a_3 &= 0{,}212 \\ -0{,}417\ a_1 + a_2 + 0{,}046\ a_3 &= 0{,}043 \\ -0{,}128\ a_1 + 0{,}046\ a_2 + a_3 &= 0{,}903 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(a)}$$

La résolution du système (a) donne: $a_1 = 0{,}397$; $a_2 = 0{,}166$; $a_3 = 0{,}903$; en échelle standard, l'équation de régression sera:

$$\hat{y}^0 = 0{,}397x_1^0 + 0{,}166x_2^0 + 0{,}903x_3^0.$$

Nous passerons à l'échelle naturelle grâce aux formules (II,188):

$$\hat{y} = -26{,}5 + 1{,}987\ x_1 + 1{,}17\ x_2 + 14{,}14\ x_3.$$

Vérifions par le test de Fischer que l'équation obtenue est adéquate:

$$F = \frac{s^2_{\text{rés}}}{s^2_{\text{repr}}}.$$

La variance de reproductibilité sera déterminée d'après trois essais parallèles:

$$s^2_{\text{repr}} = \frac{\sum_{i=1}^{3} (y_i - \bar{y})^2}{2} = 3{,}82,$$

où $\bar{y}$ est la moyenne sur les essais parallèles.

Le nombre de degrés de liberté de s^2_{repr} est égal à 2. La variance résiduelle sera déterminée d'après la formule (II,170):

$$s^2_{\text{rés}} = \frac{\sum_{i=1}^{105} (y_i - \hat{y}_i)^2}{105 - 4} = 36{,}03.$$

Le nombre de degrés de liberté de s^2_{res} est égal à 101; le rapport F égale 9,4. La valeur tabulée du test de Fischer pour le niveau de signification $p = 0{,}05$ et les nombres de degrés de liberté $f_1 = 101$ et $f_2 = 2$ est: $F_p(f_1, f_2) = 19{,}5$ [23]. Donc, l'équation de régression obtenue est adéquate à l'expérience.

Exemple II-15. On a à déterminer le mode de dépendance du rendement y d'un réacteur à tuyau en polyéthylène en fonction des paramètres du proces-

sus [39] (fig. II-42). Les facteurs dont dépend le rendement du réacteur y et que l'on doit étudier sont choisis comme étant les suivants: x_1, pression dans le réacteur; x_2, température dans le réacteur; x_3, concentration en O_2 dans le mélange de réaction; x_4, consommation du gaz amené dans le réacteur. Le matériel statistique initial est fourni par un échantillon d'une étendue de 200 mesures, recueilli sur le système étudié en régime d'exploitation normale.

S o l u t i o n. Conformément à l'équation de régression (II,208), nous présenterons sous la forme suivante le mode de dépendance du rendement en fonction des facteurs choisis:

$$\hat{y} = a\, f_1(x_1)\, f_2(x_2)\, f_3(x_3)\, f_4(x_4);$$

nous déterminerons les fonctions inconnues $f(x)$ et le coefficient a par la méthode de Brandon. On construit d'abord, d'après les résultats des expériences, la relation du rendement y à la pression x_1 (fig. II-42, *a*). La ligne de régression empirique montre qu'il est judicieux de chercher la fonction $f_1(x_1)$ sous la forme d'une parabole du second degré:

$$f_1(x_1) = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2.$$

Après avoir déterminé les coefficients b_0, b_1 et b_{11} suivant la méthode des moindres carrés [cf. (II, 172)], nous obtiendrons:

$$f_1(x_1) = -211 + 0{,}33 x_1 - 1{,}16 \cdot 10^{-4} x_1^2.$$

Ensuite, on fait le calcul de l'échantillon de la grandeur y_1 par la formule (II,209) et l'on construit le champ de corrélation et la ligne de régression empirique $y_1 - x_2$ (fig. II-42, *b*). Pour cette ligne, la meilleure approximation est constituée par une équation de régression linéaire:

$$\hat{y}_{x_2} = f_2(x_2) = -1{,}46 + 0{,}013 x_2.$$

En faisant des constructions et des calculs analogues pour les deux facteurs restants (fig. II-42, *c*, *d*), on obtient en définitive la relation qui détermine le rendement du réacteur en fonction des indices choisis pour caractériser son régime:

$$\hat{y} = 1{,}02\,(-211 + 0{,}33 x_1 - 1{,}16 \cdot 10^{-4} x_1^2) \times$$
$$\times (0{,}013 x_2 - 1{,}46)\,(0{,}0077 x_3 + 0{,}42)\,(0{,}00127 x_4 + 0{,}747).$$

Exemple II-16 [40]. On a à déterminer les conditions d'observation du degré de dissolution maximal des borates par un mélange d'acide sulfurique et phosphorique. Les facteurs dont dépend le degré de dissolution y sont choisis comme étant les suivants: z_1, température de la réaction en °C; z_2, durée de la réaction en mn; z_3, norme de l'acide phosphorique en %; z_4, concentration de l'acide phosphorique en % de P_2O_5.

Le niveau fondamental et les intervalles de variation des facteurs sont donnés dans le tableau II-22.

Tableau II-22

	z_1	z_2	z_3	z_4
z_j^0 .	55	37,5	80	32,8
Δz_j . .	25	22,5	20	18,8

S o l u t i o n. On sait de par les essais préalables que les conditions optimales de conduite du processus se trouvent à l'intérieur du domaine de variation

des paramètres étudiés (tableau II-22). De ce fait, on utilise pour obtenir l'équation de régression un plan orthogonal du deuxième ordre (tableau II-23). Pour $k = 4$, le nombre d'essais dans la matrice de planification est égal à 25. La grandeur du bras de l'étoile est $\alpha = 1{,}41$ (tableau II-16). Le passage des variables naturelles z aux variables sans dimensions x se fait par la formule (II,216).

La variance de reproductibilité est déterminée d'après quatre essais complémentaires au centre du plan ($y_1^0 = 61{,}8$ %, $y_2^0 = 59{,}3$ %, $y_3^0 = 58{,}7$ % $y_4^0 = 69$ %):

$$\overline{y}^0 = \frac{\sum_{i=1}^{4} y_i^0}{4} = 60{,}95\,;$$

$$s^2_{\text{repr}} = \frac{\sum_{i=1}^{4} (y_i^0 - \overline{y}^0)^2}{3} = 5{,}95.$$

Le nombre de degrés de liberté de la variance de reproductibilité est $f = 4 - 1 = 3$.

On calcule d'après les formules (II,243) et (II,244) les coefficients de l'équation de régression du second degré et les erreurs sur les coefficients:

$b_0 = 61{,}54$	$b_{44} = -5{,}34$	$s_{b_j} = \sqrt{s^2_{b_j}} = 0{,}545$
$b_1 = 17{,}37$	$b_{12} = 2{,}18$	$s_{b_{uj}} = \sqrt{s^2_{b_{uj}}} = 0{,}61$
	$b_{13} = 0{,}2$	
$b_2 = 6{,}4$	$b_{14} = 1{,}2$	$s_{b_{jj}} = \sqrt{s^2_{b_{jj}}} = 0{,}864$
$b_3 = 4{,}7$	$b_{23} = 0{,}56$	
$b_4 = -4{,}37$	$b_{24} = 0{,}79$	
$b_{11} = 4{,}5$	$b_{34} = 1{,}9$	
$b_{22} = 1{,}3$		
$b_{33} = 4{,}09$		

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student (cf. formule II,165):

$t_1 = \frac{17{,}37}{0{,}545} = 31{,}9$	$t_{12} = \frac{2{,}18}{0{,}61} = 3{,}57$
$t_2 = \frac{6{,}4}{0{,}545} = 11{,}7$	$t_{34} = \frac{1{,}9}{0{,}61} = 3{,}8$
$t_3 = \frac{4{,}70}{0{,}545} = 8{,}64$	$t_{13} = \frac{0{,}2}{0{,}61} = 3{,}18$
$t_4 = \frac{4{,}37}{0{,}545} = 8{,}04$	$t_{14} = \frac{1{,}2}{0{,}61} = 1{,}97$
$t_{11} = \frac{4{,}5}{0{,}864} = 5{,}2$	$t_{23} = \frac{0{,}56}{0{,}61} = 0{,}91$
$t_{22} = \frac{1{,}3}{0{,}864} = 1{,}5$	$t_{24} = \frac{0{,}76}{0{,}61} = 1{,}25$
$t_{33} = \frac{4{,}09}{0{,}864} = 4{,}73$	
$t_{44} = \frac{5{,}34}{0{,}864} = 6{,}22$	

Tableau II-23

n°	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x'_1	x'_2	x'_3	x'_4	x_1x_2	x_1x_3	x_1x_4	x_2x_3	x_2x_4	x_3x_4	N
1	+1	+1	+1	+1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	+1	+1	+1	+1	+1	86,9
2	+1	−1	−1	+1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	−1	−1	−1	−1	+1	40,0
3	+1	+1	−1	−1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	−1	−1	+1	+1	−1	−1	66,0
4	+1	−1	+1	−1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	−1	+1	−1	−1	+1	−1	34,4
5	+1	+1	−1	+1	−1	0,2	0,2	0,2	0,2	−1	+1	−1	−1	+1	−1	76,6
6	+1	−1	+1	+1	−1	0,2	0,2	0,2	0,2	−1	−1	+1	+1	−1	−1	55,7
7	+1	+1	+1	−1	−1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	−1	−1	−1	−1	+1	91,0
8	+1	−1	−1	−1	−1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	+1	+1	+1	+1	+1	47,6
9	+1	+1	−1	+1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	−1	+1	+1	−1	−1	+1	74,1
10	+1	−1	+1	+1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	−1	−1	−1	+1	+1	+1	52,0
11	+1	+1	+1	−1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	−1	+1	−1	+1	−1	74,5
12	+1	−1	−1	−1	+1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	+1	−1	+1	−1	−1	29,6
13	+1	+1	+1	+1	−1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	+1	−1	+1	−1	−1	94,8
14	+1	−1	−1	+1	−1	0,2	0,2	0,2	0,2	+1	−1	+1	−1	+1	−1	49,6
15	+1	+1	−1	−1	−1	0,2	0,2	0,2	0,2	−1	−1	−1	+1	+1	+1	68,6
16	+1	−1	+1	−1	−1	0,2	0,2	0,2	0,2	−1	+1	+1	−1	−1	+1	51,8
17	+1	0	0	0	0	−0,8	−0,8	−0,8	−0,8	0	0	0	0	0	0	61,8
18	+1	+1,414	0	0	0	1,2	−0,8	−0,8	−0,8	0	0	0	0	0	0	95,4
19	+1	−1,414	0	0	0	1,2	−0,8	−0,8	−0,8	0	0	0	0	0	0	41,7
20	+1	0	+1,414	0	0	−0,8	1,2	−0,8	−0,8	0	0	0	0	0	0	79,0
21	+1	0	−1,414	0	0	−0,8	1,2	−0,8	−0,8	0	0	0	0	0	0	42,4
22	+1	0	0	+1,414	0	−0,8	−0,8	1,2	−0,8	0	0	0	0	0	0	77,6
23	+1	0	0	−1,414	0	−0,8	−0,8	1,2	−0,8	0	0	0	0	0	0	58,0
24	+1	0	0	0	+1,414	−0,8	−0,8	0,8	1,2	0	0	0	0	0	0	45,6
25	+1	0	0	0	−1,414	−0,8	−0,8	0,8	1,2	0	0	0	0	0	0	52,3

La valeur tabulée du test de Student pour le niveau de signification $p = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = 3$ est égale à $t_p(f) = 3,18$ [23].

Après élimination des coefficients non significatifs, pour lesquels le rapport t est inférieur à la valeur tabulée, nous obtiendrons l'équation de régression sous forme adimensionnée:

$$\hat{y} = 61,54 + 17,37x_1 + 6,4x_2 + 4,7x_3 - 4,37x_4 + 2,18x_1x_2 + 1,9x_3x_4 + 4,5(x_1^2 - 0,8) + 4,09(x_3^2 - 0,8) - 5,34(x_4^2 - 0,8) = 58,9 + 17,37x_1 + 6,4x_2 + 4,7x_3 - 4,37x_4 + 2,18x_1x_2 + 1,9x_3x_4 + 4,5x_1^2 + 4,09x_3^2 - 5,34x_4^2.$$

Pour vérifier si l'équation obtenue est adéquate, on détermine la variance résiduelle:

$$s^2_{\text{rés}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l} = \frac{396,2}{25 - 10} = 26,4$$

et le rapport F:

$$F = \frac{s^2_{\text{rés}}}{s^2_{\text{repr}}} = \frac{26,4}{5,95} = 4,4.$$

La valeur tabulée du test de Fischer pour le niveau de signification $p = 0,05$ et les nombres de degrés de liberté $f_1 = 15$ et $f_2 = 3$ est égale à 8,6; $F < F_p(f_1f_2)$: l'équation obtenue est donc adéquate à l'expérience.

L'équation de régression en échelle naturelle [cf. (II,216)] prendra la forme:

$$\hat{y} = 90,64 - 0,242z_1 - 0,07z_3 + 0,35z_4 + 0,00388z_1z_2 + 0,00506z_3z_4 + 0,0072z_1^2 + 0,0102z_3^2 - 0,015z_4^2.$$

On détermine les conditions correspondant à $y = 100$ % d'après cette dernière équation, par la méthode de Gauss-Seidel, sur calculateur numérique « Minsk-22 »:

$$z_1 = 90\ ^\circ\text{C}; \quad z_2 = 50 \text{ mn}; \quad z_3 = 90\ \%; \quad z_4 = 32,5.$$

Des essais de contrôle ont été effectués dans les conditions optimales ainsi obtenues. En utilisant de l'acide phosphorique thermique avec une concentration de 30,3 % en P_2O_5 pour la dissolution, on a obtenu un degré de dissolution des borates de 98,5 %, et de 98,9 % en utilisant de l'acide phosphorique d'extraction avec une concentration de 29,6 % en P_2O_5.

Exemple II-17 [41]. On demande de déterminer l'influence des impuretés contenues dans l'acide phosphorique d'extraction sur le degré de dissolution (y) d'un concentré de flottation de phosphorite et de calculer les conditions d'obtention du degré de dissolution maximal (y_{max}). Les facteurs dont dépend le degré de dissolution sont choisis comme étant les suivants: z_1, température du processus en °C, z_2 à z_5, concentrations respectives dans l'acide phosphorique de MgO, SO_3, Al_2O_3 et F, en % en poids.

Le niveau fondamental, les intervalles de variation et les frontières du domaine d'étude sont donnés dans le tableau II-24.

Le domaine de variation des facteurs indépendants (tableau II-24) correspond à la gamme de variation des concentrations des impuretés dans l'acide d'extraction industrielle. Aussi n'y aurait-il pas de sens à chercher la valeur de y_{max} au-delà des limites indiquées dans le tableau II-24.

Solution. Pour déterminer l'équation de régression, on utilise un plan rotatable du deuxième ordre (tableau II-25).

Pour $k = 5$, le nombre d'essais dans la matrice de planification est égal à 32. Le noyau du plan est une semi-réplique 2^{5-1} avec pour relation de génération $x_5 = x_1x_2x_3x_4$. On détermine suivant le tableau II-18 la valeur du bras de

Tableau II-24

	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
z_j^0	50	2,1	2,0	1,33	0,75
Δz_j	20	0,9	1,0	0,37	0,25
+2	90	3,9	4,0	2,07	1,25
−2	10	0,3	0,0	0,59	0,25

Tableau II-25

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y
1	+1	+1	+1	+1	+1	34,7
2	−1	+1	+1	+1	−1	40
3	+1	−1	+1	+1	−1	39,0
4	−1	−1	+1	+1	+1	39,2
5	+1	+1	−1	+1	−1	26,6
6	−1	+1	−1	+1	+1	29,5
7	+1	−1	−1	+1	+1	30,0
8	−1	−1	−1	+1	−1	34,5
9	+1	+1	+1	−1	−1	32,2
10	−1	+1	+1	−1	+1	41,4
11	+1	−1	+1	−1	+1	33,7
12	−1	−1	+1	−1	−1	40,9
13	+1	+1	−1	−1	+1	23,9
14	−1	+1	−1	−1	−1	33,3
15	+1	−1	−1	−1	−1	27,7
16	−1	−1	−1	−1	+1	35,9
17	−2	0	0	0	0	25
18	+2	0	0	0	0	33,3
19	0	−2	0	0	0	49,2
20	0	+2	0	0	0	42,0
21	0	0	−2	0	0	17,5
22	0	0	+2	0	0	41,0
23	0	0	0	−2	0	35,6
24	0	0	0	+2	0	27,2
25	0	0	0	0	−2	39,0
26	0	0	0	0	+2	30,0
27	0	0	0	0	0	35,4
28	0	0	0	0	0	36,4
29	0	0	0	0	0	33,2
30	0	0	0	0	0	32,4
31	0	0	0	0	0	37,7
32	0	0	0	0	0	36,9

l'étoile α, égale à 2, et celle de n_0, égale à 6. Le passage des variables naturelles z aux variables sans dimensions x se fait par la formule (II,216).

On détermine la variance de reproductibilité par l'expérience au centre du plan :

$$s^2_{repr} = 4{,}466,$$

avec un nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1 = 5$.

On calcule suivant les données du tableau II,25 et les formules (II,250) à (II,257) les coefficients de l'équation de régression du second degré et leurs erreurs :

$b_0 = 34{,}41$	$b_{12} = 0{,}147$	$s_{b_j} = \sqrt{s^2_{b_j}} = 0{,}43$
$b_1 = 1{,}07794$	$b_{13} = 0{,}256$	$s_{u_j} = \sqrt{s^2_{u_j}} = 0{,}53$
$b_2 = -0{,}146$	$b_{14} = 1{,}61$	$s_{b_{jj}} = \sqrt{s^2_{b_{jj}}} = 0{,}394$
$b_3 = 4{,}5098$	$b_{15} = 0{,}0534$	
$b_4 = -0{,}542$	$b_{23} - 0{,}736$	
$b_5 = -1{,}3$	$b_{24} = -0{,}198$	
$b_{11} = -1{,}5$	$b_{25} = 0{,}403$	
$b_{22} = 2{,}66$	$b_{34} = 0{,}401$	
$b_{33} = -1{,}47$	$b_{35} = 0{,}256$	
$b_{44} = -0{,}93$	$b_{45} = 0{,}93$	
$b_{55} = -0{,}15$		

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student (cf. II,165) :

$t_1 = \frac{1{,}07}{0{,}33} = 2{,}48$	$t_{12} = \frac{0{,}147}{0{,}53} = 0{,}278$
$t_2 = \frac{0{,}146}{0{,}43} = 0{,}34$	$t_{13} = \frac{0{,}256}{0{,}53} = 0{,}483$
$t_3 = \frac{4{,}51}{0{,}43} = 10{,}4$	$t_{14} = \frac{1{,}61}{0{,}53} = 3{,}04$
$t_5 = \frac{1{,}3}{0{,}43} = 3{,}02$	$t_{15} = \frac{0{,}0534}{0{,}53} = 0{,}1$
$t_{11} = \frac{1{,}5}{0{,}394} = 3{,}82$	$t_{23} = \frac{0{,}736}{9{,}53} = 0{,}1375$
$t_{22} = \frac{2{,}66}{0{,}394} = 6{,}75$	$t_{24} = \frac{0{,}198}{0{,}53} = 0{,}374$
$t_{33} = \frac{1{,}47}{0{,}394} = 3{,}73$	$t_{25} = \frac{0{,}403}{0{,}53} = 0{,}762$
$t_{44} = \frac{0{,}93}{0{,}394} = 2{,}36$	$t_{34} = \frac{0{,}401}{0{,}53} = 0{,}758$
$t_{55} = \frac{0{,}15}{0{,}394} = 0{,}38$	$t_{45} = \frac{0{,}93}{0{,}53} = 1{,}75$

Pour le niveau de signification $p = 0{,}05$ et le nombre de degrés de liberté $f = 5$, la valeur tabulée du test de Student est $t_p(f) = 2{,}57$. Après élimination

des coefficients non significatifs, pour lesquels le rapport t est inférieur à la valeur tabulée, on obtient l'équation de régression sous forme adimensionnée:

$$\hat{y} = 35{,}4 + 4{,}51x_3 - 1{,}3x_5 - 1{,}5x_1^2 + 2{,}66x_2^2 - 1{,}47x_3^2 + 1{,}61x_1x_4.$$

La vérification par le test de Fischer de l'équation obtenue montre qu'elle décrit l'expérience de façon adéquate:

$$s^2_{\text{repr}} = 4{,}466, \quad s^2_{\text{rés}} = 15{,}35, \quad F = 3{,}43$$

$$F_{p=0,05}\ (25{,}5) = 4{,}5.$$

L'équation en échelle naturelle a la forme:

$$\hat{y} = 44{,}04 + 0{,}086z_1 - 13{,}8z_2 + 10{,}39z_3 - 10{,}9z_4 - 5{,}2z_5 - 0{,}00375z_1^2 +$$
$$+ 3{,}28z_2^2 - 1{,}4z_3^2 + 0{,}217z_1z_4.$$

Cette équation permet de déterminer pour différentes températures le degré de dissolution de la matière première considérée en fonction de la variation de la teneur en impuretés de l'acide. Pour définir les conditions d'obtention du degré maximal de dissolution $y_{\max}$, on fixe une valeur constante pour les valeurs des variables dont l'influence est évidente d'après l'équation de régression: $x_2 = +2$; $x_5 = -2$.

L'influence de la concentration de l'impureté SO_3 dans l'acide phosphorique est représentée dans l'équation par un terme linéaire positif et un terme quadratique négatif. La teneur optimale de cette impureté, égale à 1,533 %, est déterminée à partir de la condition d'extremum par rapport à x_3 pour la valeur de y. Pour les valeurs ci-dessus de x_2, x_3 et x_5, l'équation de régression prend la forme:

$$\hat{y} = 52{,}12 - 1{,}5x_1^2 + 1{,}61x_1x_4.$$

Pour déterminer les valeurs optimales de la température x_1 et de la concentration x_4 de l'impureté Al_2O_3, on ramènera cette équation à la forme canonique:

$$\hat{y} - 52{,}12 = 0{,}35X_1^2 - 1{,}85X_4^2,$$

où 52,12 est le degré de dissolution au centre S de la surface.

La surface de réponse est un paraboloïde hyperbolique. Ses sections par des plans y = const sont des hyperboles (fig. II-43); au centre est un minimax. Les formules de passage de X à x sont [42]:

$$x_1 = (X_1 + x_{1S}) \cos\varphi - (X_4 + x_{4S}) \sin\varphi,$$
$$x_4 = (X_1 + x_{1S}) \sin\varphi + (X_4 + x_{4S}) \cos\varphi,$$
$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{b_{14}}{b_{11} - b_{44}}.$$

Pour déterminer le degré de dissolution maximal, on part du minimax suivant l'axe X_1 (le coefficient correspondant de la forme canonique est positif), en annulant X_4:

$$X_1 = \pm\sqrt{\frac{\hat{y} - 52{,}12}{0{,}35}}, \quad X_4 = 0.$$

On augmente alors $\hat{y}$ tout en vérifiant que la condition $x_1 = x_4 \leqslant 2$ est bien remplie. On obtiendra une valeur maximale du degré de dissolution égale à 53,5 % ($x_1 = \pm 1{,}82$; $x_4 = \pm 0{,}795$). Lorsqu'on augmente y jusqu'à 54 %, la valeur de x_1 devient supérieure à 2. Des essais de contrôle ont été faits dans les conditions optimales ainsi obtenues: ($x_1 = +1{,}82$; $x_2 = +2$; $x_3 = +1{,}533$; $x_4 = +0{,}795$; $x_5 = -2$) et ($x_1 = -1{,}82$; $x_2 = +2$; $x_3 = +1{,}533$; $x_4 = -0{,}795$; $x_5 = -2$). Le degré de dissolution valait respectivement 55,8 %

et 53,7 %. Les divergences entre les données du calcul ($\hat{y}$ = 53,5 %) et de l'expérience ($\bar{y}$ = 54,7 %) restent donc dans les limites de l'erreur d'expérience ($s_y = \sqrt{4{,}466} = 2{,}1$).

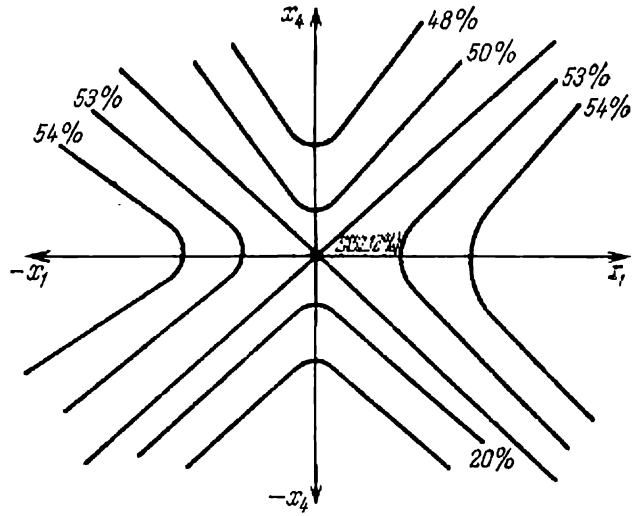


Fig. II-43. Surface de réponse de l'exemple II-17

Exemple II-18 [33]. On a étudié une réaction qui s'effectue suivant le schéma $A + B + C \rightarrow D$ dans une solution eau-alcool. La qualité et la quantité du produit D (y) sont conditionnées par les facteurs suivants: z_1, durée de la réaction en heures; z_2, teneur en alcool de la solution, en fractions molaires; z_3, concentration de la substance C, en fractions molaires; z_4, concentration de la substance D, en fractions molaires; $z_5 = [B/A]$. Le niveau fondamental et les intervalles de variation des facteurs sont donnés dans le tableau II-26:

Tableau II-26

	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
z_j^0	2,0	0,65	0,10	0,25	1,20
Δz_j	0,20	0,15	0,025	0,05	0,20

On demande de déterminer les conditions d'obtention de la quantité maximale de produit D (y_{max}).

S o l u t i o n. Nous nous servirons de la méthode simpliciale de planification. Pour $k = 5$, nous extrairons de la matrice X [cf. matrice (II,267)] une matrice composée de 5 colonnes et 6 lignes ($N = k + 1$). En utilisant la formule de codage (II,216), nous obtiendrons:

$$x_1 = \frac{z_1 - 2{,}0}{0{,}20}, \qquad x_3 = \frac{z_3 - 0{,}10}{0{,}10},$$

$$x_2 = \frac{z_2 - 0{,}65}{0{,}15}, \qquad x_4 = \frac{z_4 - 0{,}25}{0{,}05},$$

$$x_5 = \frac{z_5 - 1{,}20}{0{,}20}.$$

La matrice du simplexe initial en échelle naturelle est alors de la forme suivante (tableau II-27):

Tableau II-27

n°	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	W
1	2,10	0,693	0,105	0,258	1,225	0,760
2	1,90	0,693	0,105	0,258	1,225	0,491
3	2,00	0,564	0,105	0,258	1,225	0,513
4	2,00	0,650	0,085	0,258	1,225	0,675
5	2,00	0,650	0,100	0,218	1,225	0,693
6	2,00	0,650	0,100	0,250	1,075	0,666

Ainsi qu'il ressort de ce tableau, l'essai le plus mauvais est le deuxième. Remplaçons le point 2 par son image par réflexion, soit le point 7. Nous trouverons les coordonnées du nouveau point suivant les formules (II,268) et (II,269). Tout d'abord, nous calculerons les coordonnées du point C, centre de la face constituée par les points 1, 3, 4, 5, 6:

$$z_1^{(C)} = \frac{4 \cdot 2{,}00 + 2{,}1}{5} = 2{,}02,$$

$$z_2^{(C)} = \frac{3 \cdot 0{,}65 + 0{,}504 + 0{,}693}{5} = 0{,}641,$$

$$z_3^{(C)} = \frac{2 \cdot 0{,}105 + 0{,}085 + 0{,}200}{5} = 0{,}099,$$

$$z_4^{(C)} = \frac{3 \cdot 0{,}258 + 0{,}218 + 0{,}250}{5} = 0{,}298,$$

$$z_5^{(C)} = \frac{4 \cdot 1{,}225 + 1{,}075}{5} = 1{,}195.$$

Alors, les coordonnées du septième point s'expriment de la façon suivante:

$$z_1^{(7)} = 2 \cdot 2{,}02 - 1{,}90 = 2{,}14,$$
$$z_2^{(7)} = 2 \cdot 0{,}641 - 0{,}693 = 0{,}589,$$
$$z_3^{(7)} = 2 \cdot 0{,}099 - 0{,}105 = 0{,}093,$$
$$z_4^{(7)} = 2 \cdot 0{,}248 - 0{,}258 = 0{,}238,$$
$$z_5^{(7)} = 2 \cdot 1{,}195 - 1{,}225 = 1{,}165.$$

Ce nouveau point, joint aux points restants, formera le simplexe 1, 3, 4, 5, 6, 7 (tableau II-28).

L'essai au 7e point ayant été effectué, on a trouvé que le point le plus mauvais du simplexe 134567 était le point 3. Son image par rapport à la face 14567 fournit les conditions du nouvel essai, et ainsi de suite. Après avoir fait le septième essai, on ajoute un nouveau facteur: le nombre de tours z_6 du mélangeur. Jusqu'à présent, z_6 était maintenu à un niveau constant, $z_6^0 = 800$ mn^{-1}. Les coordonnées du huitième point seront alors, sous forme adimensionnée:

$$x_1^{(0)},\ x_2^{(0)},\ \ldots,\ x_{k+1}^{(0)} + h_{k+1}.$$

On prend pour unité de variation $\Delta z_6 = 100$ mn^{-1} et pour niveau fondamental $z_6^0 = 800$ mn^{-1}. Dans ces conditions, la formule de codage pour z_6 a la forme :

$$x_6 = \frac{z_6 - 800}{100}, \quad x_6^0 = 0.$$

On obtiendra la hauteur du simplexe à six dimensions par la formule (II,263) $h_6 = 0{,}764$. Déterminons les valeurs des paramètres pour l'essai n° 8. Les valeurs

Tableau II-28

n°	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	y
1	2,10	0,693	0,105	0,258	1,225	0,760
3	2,00	0,569	0,105	0,258	1,225	0,513
4	2,00	0,650	0,085	0,258	1,225	0,675
5	2,00	0,650	0,100	0,218	1,225	0,693
6	2,00	0,650	0,100	0,250	1,075	0,666
7	2,14	0,589	0,093	0,238	1,165	0,810

des cinq premiers paramètres sont les coordonnées du centre de gravité du simplexe à cinq dimensions 134567 (cf. tableau II-28) :

$$z_1^{(0)} = z_1^{(8)} = \frac{2{,}10 + 4 \cdot 2{,}0 + 2{,}14}{6} = 2{,}04,$$

$$z_2^{(0)} = z_2^{(8)} = 0{,}633\,;$$

$$z_3^{(0)} = z_3^{(8)} = 0{,}098,$$

$$z_4^{(0)} = z_4^{(8)} = 0{,}247,$$

$$z_5^{(0)} = z_5^{(8)} = 1{,}19,$$

$$z_6^{(8)} = 800 + 100 x_6^{(8)} = 800 + 100\,(x_6^0 + h_6) = 877 \text{ mn}^{-1}.$$

L'essai n° 8, joint aux points 1, 3, 4, 5, 6, 7, forme le simplexe 134567, qui est déjà à six dimensions (tableau II-29).

Tableau II-29

n°	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	z_6	y
1	2,10	0,693	0,105	0,258	1,225	800	0,760
3	2,00	0,564	0,105	0,258	1,225	800	0,513
4	2,00	0,650	0,085	0,258	1,225	800	0,675
5	2,00	0,650	0,100	0,218	1,225	800	0,693
6	2,00	0,650	0,100	0,250	1,075	800	0,666
7	2,14	0,589	0,093	0,238	1,165	800	0,810
8	2,04	0,633	0,098	0,247	1,190	877	

Une fois réalisé le huitième essai, il faut désormais analyser les résultats et recommencer le processus de réflexion en prenant six facteurs en compte.

BIBLIOGRAPHIE

1. Кафаров В., Выгон В., Гордеев Л., ТОХТ, 2, 266 (1968).
2. Levenspiel O., Chemical Reaction Engineering, New York — London, T. Wiley and Sons Inc., 1962.
3. Wen C. G., Chung S. F., Can J. Chem. Eng., 43, 102 (1965).
4. Naor P., Shinar R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2, N° 4, 278 (1963).
5. Кафаров В., Клипиницер В., ДАН СССР, 188, N° 6, 1346 (1969).
6. Кафаров В., Клипиницер В., Дудоров А., ТОХТ, 2, 5793 (1968).
7. Boas A. H., Chem. Eng., Jan., 7 (1963).
8. Kermode R. J., Chemical Engineering, 74, N° 26, 97 (1967).
9. Bowrey R. G., Norman T. R., Austral. Chem. Eng., 6, N° 9 (1965).
10. Bellman P., Programmation dynamique.
11. Aris P., Optimisation de la conception des réacteurs chimiques.
12. Roberts S., Programmation dynamique dans les processus de la technologie chimique et méthodes de commande.
13. Kramers H., Westerterp K., Les réacteurs chimiques, leur calcul et leur commande.
14. Фельдбаум А., Энциклопедия измерений контроля и автоматизации [Encyclopédie des mesures de contrôle et d'automatisation], вып. 3, изд. « Недра », 1964, стр. 57.
15. Roberts S. M., Lyvers H. J., Ind. Eng. Chem., 53, 817 (1961).
16. Rosenbrock A. H., Comput. Louv., 3, 175 (1960).
17. Boas A. H., Chem. Eng., March, 4, 97 (1963).
18. Method L., Cloutier L., Cholette A., Can. J. Chem. Eng., August, 236 (1966).
19. Понтрягин Л., Болтянский В., Гамкрелидзе Р., Мищенко Е., Математическая теория оптимальных процессов [Théorie mathématique des processus optimaux], Физматгиз, 1961.
20. Болтянский В., Математические методы оптимального управления [Méthodes mathématiques de commande optimale], Физматгиз, 1966.
21. Бояринов А., Кафаров В., Методы оптимизации в химической технологии [Méthodes d'optimisation en technologie chimique], изд. « Химия », 1968.
22. Островский Г., Волин Ю., Методы оптимизации химических реакторов [Méthodes d'optimisation des réacteurs chimiques], изд. « Химия », 1967.
23. Налимов В., Применение математической статистики при анализе вещества [Statistique mathématique appliquée à l'analyse des substances], изд. физ.-мат. лит., 1960.
24. Лукомский Я., Теория корреляции и ее применение к анализу производства [Théorie de la corrélation et son application à l'étude de la production], Госстатиздат, 1958.
25. Романовский В., Математическая статистика [Statistique mathématique], изд. Узб. ССР, 1961.
26. Налимов В., Чернова Н., Статистические методы планирования экстремальных экспериментов [Méthodes statistiques de planification des expériences extrémales], изд. « Наука », 1965.
27. Веселая Г., Кандидатская диссертация, МХТИ, 1967.
28. Brandon D. B., I.S.A., Journal 6, N° 7 (1959).
29. Box G. E. P., Wilson K. B., Journal of the Royal Statistical Society, Siries B., 13, N° 1, 1 (1951).

30. Box G. E. P., Hunter J. S., Annals of Mathematical Statistics, 28, № 1 195 (1957).
31. Spendly W., Hext G. R., Himsworth H. R., Technometrics, 4, 414 (1962).
32. Himsword F. R., Trans. Inst. Chem. Eng., 40, № 6, 345 (1962).
33. Горский В., Бродский В., зав. лаб., 31, № 7, 831 (1965).
34. Box G. E. P., Applied Statistics, 6, № 2, 81 (1957).
35. Lowe G. W., Trans. Inst. Chem., 42, № 9, 1334 (1964).
36. Lipovchak M. S., Chemistry in Canada, March, 28 (1964).
37. Carpenter B. H., Sweeny H. C., Chem. Eng., July, № 5, 117 (1965).
38. Конюхова Е., Канд. диссертация, МХТИ, 1969.
39. Вольтер Б., Маркова Е., Хим. пром., № 4, 1961.
40. Кононова Г., Ахназарова С., Щокин Н., Кузнецова Н., Хим. пром., № 4, 1971.
41. Щокин И., Яхонтова Е., Ахназарова С., Полиевктова Э., Хим. пром., № 5, 1971.
42. Ефимов, Квадратичные формы и матрицы [Formes quadratiques et matrices], изд. « Наука », 1968.

CHAPITRE III

MODÈLES MATHÉMATIQUES DES PROCESSUS TYPES DE LA TECHNOLOGIE CHIMIQUE

On décrit ci-dessous certains modèles mathématiques et certains schémas de régulation relatifs aux processus et aux appareils les plus typiques de la technologie chimique. Les processus et réacteurs chimiques, en ce qui les concerne, seront classés à part dans un chapitre spécial (cf. chapitre IV).

1. Processus thermiques

Récemment encore, le calcul des appareils échangeurs de chaleur se réduisait simplement à déterminer les régimes stationnaires et à calculer des paramètres tels que la différence moyenne des températures, les coefficients de transmission thermique, la surface d'échange thermique et les résistances hydrauliques. Mais à l'heure actuelle, la création de systèmes technologiques automatisés rend nécessaire de disposer de relations quantitatives sous forme de modèles mathématiques, qui puissent caractériser aussi bien en régime stationnaire qu'en régime instationnaire le fonctionnement des dispositifs d'échange de chaleur.

Introduisons les notations suivantes [1]:

G_1, G_2 — quantités des agents de transfert thermique chaud et froid en kg/h;

$t_{1\,\text{ent}}$, $t'_{1\,\text{ent}}$ — températures de l'agent de transfert thermique chaud à l'entrée de l'échangeur de chaleur avant et après perturbation en °C;

$t_{1\,\text{sor}}$, $t'_{1\,\text{sor}}$ — températures de l'agent de transfert thermique chaud à la sortie de l'échangeur de chaleur avant et après perturbation en °C;

$t_{2\,\text{ent}}$, $t'_{2\,\text{ent}}$ — températures de l'agent de transfert thermique froid à l'entrée de l'échagneur de chaleur avant et après perturbation en °C;

$t_{2\,\text{sor}}$, $t'_{2\,\text{sor}}$ — températures de l'agent de transfert thermique froid à la sortie de l'échangeur de chaleur avant et après perturbation en °C;

F — surface d'échange de chaleur en m^2;

V — débit volumique de l'agent de transfert thermique en m^3/h;
w — vitesse linéaire de l'agent de transfert thermique en m/s;
c — capacité calorifique en $kcal \cdot kg^{-1} \cdot degrés^{-1}$ ou $kcal \cdot m^2 \times$ $\times$ $degrés^{-1}$;
W_1, W_2 — équivalents thermiques de l'eau;
α — coefficient de transmission de chaleur en $kcal \cdot m^{-2} \times$ $\times$ $h^{-1} \cdot degrés^{-1}$;
λ — coefficient de conductibilité thermique de la paroi en $kcal \cdot m^{-1} \cdot h^{-1} \cdot degrés^{-1}$;
l — longueur de la paroi en m;
γ — densité en kg/m^3;
L — périmètre d'une section transversale du milieu considéré en m;
φ — angle formé par les directions du courant en cas de point de croisement;
Δp — chute de pression en at;
f_i — aire d'une section transversale en m^2.

Le modèle mathématique se fonde sur les équations de liaison, qui représentent les variations des indices du processus (variables de sortie) en fonction de ses paramètres, qu'ils soient ou non susceptibles d'être commandés (variables d'entrée). A noter que le bilan thermique de l'appareil ne constitue pas une équation de liaison, puisque ce bilan, par exemple, ne permet pas de déterminer directement la température à la sortie de l'échangeur de chaleur lorsqu'on a modifié à l'entrée la température d'un des agents de transfert thermique. A plus forte raison, le bilan thermique ne permet pas de déterminer en fonction du temps la relation précédente entre températures quand on passe d'un régime à un autre.

Modèle d'un régime stationnaire. En prenant constants le débit et la capacité calorifique des agents de transfert thermique et le coefficient de transmission thermique le long de la surface de chauffe, on peut avoir à considérer deux cas.

Pour un *échangeur de chaleur à déplacement total d'un agent de transfert thermique* (t_2) *et à mélange total de l'autre agent* (t_1), on a (fig. III-1):

pour une perturbation suivant $t_{1\,ent}$,

$$\frac{t_1' - t_{2\,ent}}{t_1' - t_{2\,sor}'} = \frac{t_1 - t_{2\,ent}}{t_1 - t_{2\,sor}}; \qquad \text{(III,1)}$$

pour une perturbation suivant $t_{2\,ent}$,

$$\frac{t_1 - t_{2\,ent}'}{t_1 - t_{2\,sor}'} = \frac{t_1 - t_{2\,ent}}{t_1 - t_{2\,sor}}. \qquad \text{(III,2)}$$

Ces conditions sont en gros admissibles pour les échangeurs de chaleur à condensation ou ébullition d'un des agents de transfert thermique, et aussi dans le cas où la vitesse du courant ou la capacité

calorifique sont beaucoup plus grandes pour l'un des agents que pour l'autre.

Pour un *échangeur de chaleur à déplacement total des deux agents de transfert thermique*, on peut écrire (fig. III-2):

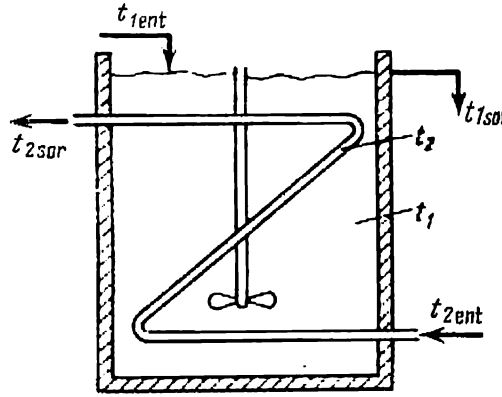


Fig. III-1. Echangeur de chaleur à déplacement total d'un agent de transfert thermique (t_2) et à mélange total de l'autre agent (t_1)

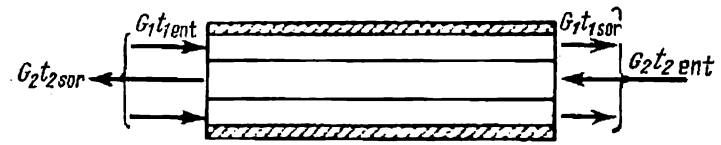


Fig. III-2. Echangeur de chaleur à déplacement total des deux agents de transfert thermique

quand la température varie suivant le canal $t_{1\,ent} \rightarrow t_{1\,sor}$,

$$t'_{1\,sor} = \frac{(t_{1\,sor} - t_{2\,ent})\,(t'_{1\,ent} - t_{2\,ent})}{t_{1\,ent} - t_{2\,ent}} + t_{2\,ent}\,; \qquad \text{(III,3)}$$

quand elle varie suivant le canal $t_{2\,ent} \rightarrow t_{2\,sor}$,

$$t'_{2\,sor} = \frac{(t_{2\,sor} - t_{2\,ent})\,(t_{1\,ent} - t'_{2\,ent})}{t_{1\,ent} - t_{2\,ent}} + t'_{2\,ent}\,; \qquad \text{(III,4)}$$

quand elle varie suivant le canal $t_{1\,ent} \rightarrow t_{2\,sor}$,

$$t'_{2\,sor} = \frac{(t_{2\,sor} - t_{2\,ent})\,(t'_{1\,ent} - t_{2\,ent})}{t_{1\,ent} - t_{2\,ent}} + t_{2\,ent}\,; \qquad \text{(III,5)}$$

quand elle varie suivant le canal $t_{2\,ent} \rightarrow t_{1\,sor}$,

$$t'_{1\,sor} = \frac{(t_{1\,sor} - t_{2\,ent})\,(t_{1\,ent} - t'_{2\,ent})}{t_{1\,ent} - t_{2\,ent}} + t'_{2\,ent}. \qquad \text{(III,6)}$$

La variation de la température en fonction de la longueur X de l'échangeur de chaleur est déterminée par les formules suivantes (pour une perturbation en t_1 et pour les conditions aux limites $t_{1\,ent} = 1$ et $t_{2\,ent} = 0$):

pour le courant direct, sans tenir compte de la capacité calorifique de la paroi :

$$t_1(X) = \frac{X_4W_1 + X_1W_2e^{mX}}{X_4W_1 + X_4W_2}, \qquad \text{(III,7)}$$

$$t_2(X) = \frac{W_1X_4 - X_1X_4e^{mX}}{X_4W_1 + X_1W_2}, \qquad \text{(III,8)}$$

où

$$m = -\frac{W_1X_4 + W_2X_1}{W_1W_2},$$

$$X_1 = \frac{\alpha_1L_1}{f_1c_1\gamma_1}, \quad X_2 = \frac{\alpha_1L_1}{f_{par}c_{par}\gamma_{par}},$$

$$X_3 = \frac{\alpha_2L_2}{f_{par}c_{par}\gamma_{par}}, \quad X_4 = \frac{\alpha_2L_2}{f_2c_2\gamma_2};$$

pour le contre-courant, sans tenir compte de la capacité calorifique de la paroi :

$$t_2(X) = \frac{W_1X_4e^{\lambda_2l} - W_1X_1e^{\lambda_2X}}{W_1X_4e^{\lambda_2l} - X_1W_2}, \qquad \text{(III,9)}$$

$$t_2(X) = \frac{W_1X_4e^{\lambda_2l} - W_1X_4e^{\lambda_2X}}{W_1X_4e^{\lambda_2l} - W_2X_1}, \qquad \text{(III,10)}$$

où

$$\lambda_2 = \frac{X_4}{W_2} - \frac{X_1}{W_1};$$

pour le contre-courant, en tenant compte de la capacité calorifique de la paroi :

$$t_1(X) = \frac{W_1\overline{X}_4e^{\lambda l} - W_2\overline{X}_1e^{\lambda X}}{W_1\overline{X}_4e^{\lambda l} - W_2\overline{X}_1}, \qquad \text{(III,11)}$$

$$t_2(X) = \frac{W_1\overline{X}_4e^{\lambda l} - W_1\overline{X}_4e^{\lambda X}}{W_1\overline{X}_4e^{\lambda l} - W_2\overline{X}_1}, \qquad \text{(III,12)}$$

où

$$\overline{X}_1 = \frac{X_1X_3}{X_2 + X_3}, \quad \overline{X}_4 = \frac{X_2X_4}{X_2 + X_3},$$

$$\lambda = \frac{\overline{X}_4}{W_2} - \frac{\overline{X}_1}{W_1}.$$

Modèle de processus instationnaire. Le modèle d'un tel processus, qui se fonde sur une hypothèse de linéarisation de la variation de la température avec la longueur de l'appareil (fig. III-3), peut être décrit par les équations suivantes (Q est le flux de chaleur en kcal) :

$$\frac{dQ_1}{d\tau} = \alpha_1F_1\left(\frac{t_{1\,ent} + t_{1\,sor}}{2} - t_{par}\right), \qquad \text{(III,13)}$$

$$\frac{dQ_2}{d\tau} = \alpha_2 F_2 \left(t_{\text{par, moy}} - \frac{t_{2\,\text{ent}} + t_{2\,\text{sor}}}{2} \right), \qquad \text{(III,14)}$$

$$\frac{dQ_1}{d\tau} = V_1 c_1 (t_{1\,\text{ent}} - t_{1\,\text{sor}}), \qquad \text{(III,15)}$$

$$\frac{dQ_2}{d\tau} = V_2 c_2 (t_{2\,\text{sor}} - t_{2\,\text{ent}}), \qquad \text{(III,16)}$$

$$\frac{dQ_1}{d\tau} - \frac{dQ_2}{d\tau} = G_{\text{par}} c_{\text{par}} \frac{dt_{\text{par}}}{d\tau}. \qquad \text{(III,17)}$$

La résolution du système d'équations différentielles ci-dessus donne entre autres la possibilité de déterminer le mode de variation

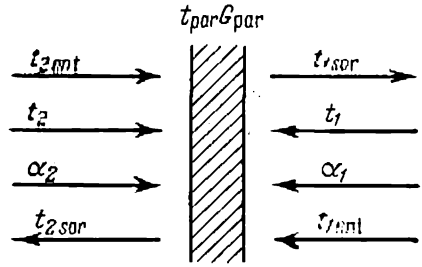


Fig. III-3. Schéma de processus de transmission de la chaleur à travers une paroi

de la température à la sortie pour l'agent de transfert thermique froid lorsque la température de l'agent chaud à l'entrée s'élève par bond :

$$t_{2\,\text{sor}} = \frac{f}{m} \left(1 - e^{-\frac{m}{r}}\right), \qquad \text{(III,18)}$$

où

$$f = \Delta t_{1\,\text{ent}} = t_{1\,\text{ent}} - t_{1\,\text{ent}}(0),$$

$$m = \frac{V_2 c_2}{\alpha_2 F_2} + \frac{1}{2} + \frac{V_2 c_2 (2V_1 c + \alpha_1 F_1)}{2 V_1 c_1 \alpha_1 F_1},$$

$$r = \frac{G_{\text{par}} c_{\text{par}} (2V_1 c_1 + \alpha_1 F_1)}{2 V_1 c_1 \alpha_1 F_1} \left(\frac{V_2 c_2}{\alpha_2 F_2} + \frac{1}{2} \right).$$

L'influence des divers paramètres sur le caractère de la variation de $t_{2\,\text{sor}}$ peut être déterminée grâce à l'équation (III,18) alors même que l'appareil en est encore au stade de projet ; cette détermination est indispensable à la synthèse d'un système de commande optimal. S'il est demandé par exemple d'accélérer l'allure de la variation de $t_{2\,\text{sor}}$, c'est-à-dire de diminuer l'inertie du processus, on peut alors réduire le poids de l'appareil et trouver quantitativement la relation nécessaire. En outre, l'équation (III,18) permet de calculer la valeur de la température dans le nouveau régime permanent.

Les équations obtenues peuvent être appliquées, avec une précision acceptable dans la pratique, aux appareils d'échange de chaleur pour lesquels le rapport des différences de température à l'entrée et à la sortie de l'échangeur est inférieur à deux.

Modèle de processus à paramètres distribués. Un examen des régimes instationnaires dans les échangeurs de chaleur montre que le processus de variation de la température y a lieu aussi bien dans le temps que dans l'espace (fig. III-4). De tels processus sont dits à paramètres distribués. Si un processus se caractérise pour une importante distribution des paramètres, il faut le décrire par des équations différentielles aux dérivées partielles.

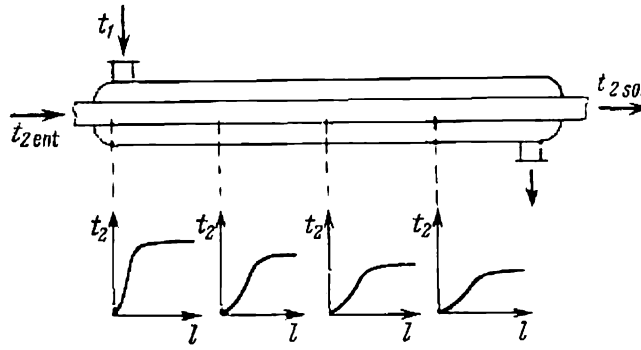


Fig. III-4. Schéma d'un processus thermique à paramètres distribués

Pour élaborer un modèle de processus à paramètres distribués, on adopte les hypothèses suivantes:

a) l'un des liquides coule à l'intérieur d'un tuyau droit que baigne l'autre liquide;

b) le liquide est considéré comme s'écoulant dans une seule direction (le long de l'axe des x);

c) le mélange dans la direction perpendiculaire à celle du mouvement est total; par suite, la vitesse et la température sont ramenées à leurs moyennes dans tout plan perpendiculaire à l'axe des x;

d) on ne tient pas compte du mélange des agents de transfert thermique et de la transmission de chaleur près de la paroi du tuyau dans la direction du mouvement des milieux d'échange;

e) les chaleurs spécifiques et les densités des liquides et de la paroi sont prises constantes dans le domaine des températures considérées;

f) les coefficients de transmission thermique sont considérés comme constants sur toute la surface de l'échangeur de chaleur;

g) on néglige les pertes de chaleur dans l'espace environnant;

h) la section et la forme du courant sont prises invariables.

Modèle de régime instationnaire de fonctionnement d'un échangeur de chaleur à déplacement total d'un des agents de transfert thermique et à mélange total de l'autre agent (cf. fig. III-1). Ce modèle peut être décrit par les équations

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial t_2}{\partial \tau} + \frac{\partial t_2}{\partial x} W_2 = X_4 (t_{\text{par}} - t_2), \\ &\frac{\partial t_{\text{par}}}{\partial \tau} = X_2 (t_1 - t_{\text{par}}) + X_3 (t_2 - t_{\text{par}}). \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III,19)}$$

Modèle de régime instationnaire de fonctionnement d'un échangeur de chaleur à déplacement total des deux agents de transfert thermique (cf. fig. III-2). On peut ici considérer les cas suivants.

1. La capacité calorifique de la paroi de séparation est faible et n'est pas prise en compte; on a:

pour un courant direct avec contre-courant,

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial t_1}{\partial \tau} + W_1 \frac{\partial t_1}{\partial x} = X_1 (t_2 - t_1), \\ &\frac{\partial t_2}{\partial \tau} \mp W_2 \frac{\partial t_2}{\partial x} = X_4 (t_1 - t_2); \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III,20)}$$

pour un courant croisé,

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial t_1}{\partial \tau} + W_1 \left(\frac{\partial t_1}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial t_1}{\partial y} \sin \varphi \right) = X_1 (t_2 - t_1), \\ &\frac{\partial t_2}{\partial \tau} + W_2 \frac{\partial t_2}{\partial x} = X_4 (t_1 - t_2). \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III,21)}$$

2. La capacité calorifique de la paroi de séparation est prise en compte; on a:

pour un courant direct avec contre-courant,

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial t_1}{\partial \tau} + W_1 \frac{\partial t_1}{\partial x} = X_1 (t_{\text{par}} - t_1), \\ &\frac{\partial t_{\text{par}}}{\partial \tau} = X_2 (t_1 - t_{\text{par}}) + X_3 (t_2 - t_{\text{par}}), \\ &\frac{\partial t_2}{\partial \tau} \mp W_2 \frac{\partial t}{\partial x} = X_4 (t_{\text{par}} - t_2); \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III,22)}$$

pour un courant croisé,

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial t_1}{\partial \tau} + W_1 \left(\frac{\partial t_1}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial t_1}{\partial y} \sin \varphi \right) = X_1 (t_{\text{par}} - t_1), \\ &\frac{\partial t_{\text{par}}}{\partial \tau} + X_2 (t_1 - t_{\text{par}}) + X_3 (t_2 - t_{\text{par}}), \\ &\frac{\partial t_2}{\partial \tau} + W_2 \frac{\partial t_2}{\partial x} = X_4 (t_{\text{par}} - t_2). \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III,23)}$$

Les solutions exactes de ces équations ou bien sont très lourdes, ou bien ne peuvent pas même être exprimées analytiquement. Les

coefficients de transmission correspondants sont transcendants, ce qui en rend difficile une analyse directe.

Pour cette raison sont employées des formules de représentation approchée des régimes transitoires, formules dont les expressions analytiques sont relativement simples, ce qui facilite pour l'ingénieur leur application en vue des calculs. Les coefficients de transmission transcendants peuvent être approximés avec un degré de précision arbitraire par des expressions en forme de fractions rationnelles, tandis qu'on utilise pour une estimation approchée de la fonction de transition des décompositions orthogonales fondées sur des évaluations intégrales de la courbe de réponse.

Optimisation d'un processus. L'optimisation d'un processus thermique a pour but d'assurer la conduite de ce processus avec un minimum de dépenses (de capital et d'exploitation).

Un critère d'optimalité pour les échangeurs de chaleur est constitué par la quantité

$$B = \frac{D_C}{T_N} + F_E = \min, \qquad \text{(III,24)}$$

où B est le critère d'optimalité en roubles ; D_C, les dépenses de capital en roubles ; T_N, le délai normatif d'amortissement en années ; F_E, les frais d'exploitation en roubles par an.

Succession des calculs d'optimisation d'un échangeur de chaleur. Pour un appareil de construction donnée, on sélectionne les paramètres indépendants dont les valeurs, variables, doivent être optimisées au cours des calculs (par exemple, température à la sortie de l'échangeur et diamètre des tuyaux).

A l'aide de ces paramètres, on exprime les caractéristiques suivantes : surface d'échange de chaleur, résistance hydraulique, poids de l'appareil, puissance à exiger des pompes. On résout ensuite deux problèmes : 1) on détermine la variation du critère d'optimalité en fonction des variables indépendantes ; 2) on trouve les valeurs optimales de ces variables.

A titre d'exemple, nous examinerons une méthode de calcul d'optimisation d'un échangeur de chaleur en serpentin.

Sont données : la quantité G_1 d'agent de transfert thermique à refroidir, ses températures à l'entrée $t_{1\,\text{ent}}$ et à la sortie $t_{1\,\text{sor}}$ et la température de l'agent réfrigérant à l'entrée $t_{2\,\text{ent}}$.

On détermine à partir des conditions de bilan thermique la variation de la quantité d'eau en fonction de la température à la sortie. La surface d'échange de chaleur est calculée pour chaque valeur de la température de l'eau t_2', t_2'', etc. Le coefficient de transmission thermique, comme on le sait, dépend de la vitesse d'écoulement de l'agent. On détermine donc pour chaque valeur de la température la surface d'échange de chaleur qui est nécessaire, et ce pour différentes valeurs de la vitesse de l'agent de transfert thermi-

que dans les tubes (w = 0,4 à 2,5 m/s). Sur la base de ce calcul est construit le graphique de la fig. III-5,*a*.

La surface d'échange de chaleur est égale à

$$F = nN\pi dl,$$

où n est le nombre de parcours du faisceau de tubes; N, le nombre de tubes du faisceau; l, la longueur des tubes (pour un parcours); d, leur diamètre.

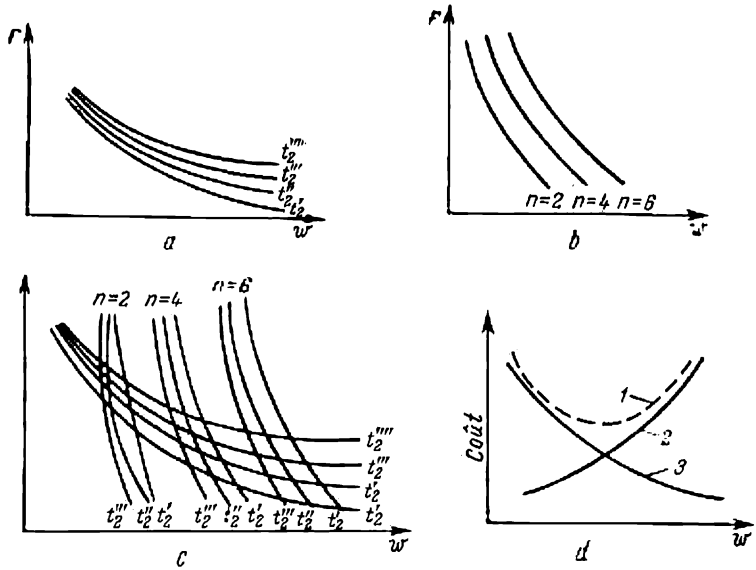


Fig. III-5. Calcul d'optimisation d'un échangeur de chaleur:

a — variation de la surface d'échange de chaleur en fonction de la quantité d'eau et de sa vitesse; *b* — variation de la surface d'échange de chaleur en fonction du nombre de parcours du faisceau de tubes et de la vitesse de l'eau; *c* — variation de la surface d'échange de chaleur en fonction de la quantité d'eau, de sa vitesse et du nombre de parcours du faisceau de tubes; *d* — choix de la vitesse optimale de l'eau; 1 — coût total de l'appareil; 2 — frais d'exploitation; 3 — dépenses en capital

On détermine le nombre de tubes N du faisceau par la quantité d'agent de transfert thermique froid et par sa vitesse:

$$N = \frac{G_2}{w\frac{\pi d^2}{4}\gamma_2 3600}.$$

D'où

$$F = n\pi dl\frac{G_2}{w\frac{\pi d^2}{4}\gamma_2 3600}.$$

Le débit G_2 de l'eau est déterminé par sa température à la sortie. En se donnant les valeurs constantes du diamètre des tubes et leur longueur, on obtient la variation de F en fonction de la vitesse de l'eau pour un nombre de parcours du faisceau n égal à 2, 4, 6, 8, etc.

En se donnant différentes températures de l'eau à la sortie, autrement dit différentes valeurs du débit d'eau, on obtient une série de courbes (fig. III-5,*b*).

On a trouvé auparavant comment devait varier la surface d'échange de chaleur avec la vitesse d'écoulement de l'agent de transfert thermique pour que soit vérifiée l'équation de bilan thermique. En réunissant les courbes des fig. III-5,*a* et III-5,*b*, on obtiendra aux points d'intersection des courbes qui se correspondent des valeurs de la surface d'échange qui satisfont d'une part à l'équation de bilan thermique et d'autre part au nombre de parcours nécessité par le faisceau tubulaire, ceci pour différentes vitesses d'écoulement de l'agent de transfert thermique (fig. III-5,*c*). Les points d'intersection sont associés aux valeurs que doivent prendre la surface d'échange de chaleur et la vitesse de l'eau pour des diverses températures de l'eau à la sortie et les divers nombres de parcours du faisceau tubulaire.

Ensuite, on calcule la perte de pression d'eau dans l'échangeur en fonction de la vitesse de l'eau. On détermine le coût de l'échangeur (décompte des années d'amortissement) en fonction de la vitesse d'écoulement de l'eau, puis on fait le calcul des frais d'exploitation annuels. On trouve ainsi le coût minimal de l'échangeur de chaleur pour une valeur donnée de la température à l'entrée de l'agent de transfert thermique froid (fig. III-5,*d*). Ce calcul est effectué pour diverses températures $t_{2\,\text{sor}}$, après quoi l'on choisit quel sera le coût minimal de l'appareil.

De cette manière, on aura déterminé la construction optimale de l'échangeur de chaleur: nombre de tubes dans le faisceau et nombre de parcours, et aussi température optimale de l'eau à la sortie.

Schémas de régulation automatique du fonctionnement des échangeurs de chaleur. La majorité des productions chimiques comportent obligatoirement des échangeurs de chaleur, et du fonctionnement de ces appareils dépend dans une large mesure celui des autres groupes de machines et du système dans son ensemble. Le processus de rectification, par exemple, est conditionné par le régime de température. L'étude des systèmes de commande des échangeurs de chaleur est compliquée par le fait que ces appareils, en technologie chimique, ont à travailler dans des conditions très variées.

Nous examinerons seulement les quelques schémas de commande qui se rencontrent le plus souvent dans l'industrie chimique.

Une méthode usuelle de régulation du fonctionnement d'un échangeur de chaleur consiste à mesurer le paramètre à contrôler (la température d'un des agents de transfert thermique) et à le faire varier en agissant de façon convenable sur le débit de l'autre agent (fig. III-6,*a*).

Lorsque la pression d'un agent de transfert thermique subit d'importantes oscillations, comme par exemple la pression d'une

vapeur de chauffage, on utilise un système de contrôle automatique en cascade (fig. III-6,*b*).

Un autre schéma de commande d'un échangeur de chaleur est constitué par un système de régulation automatique qui agit sur le niveau d'agent condensé dans l'échangeur de chaleur (fig. III-6,*c*). Le contrôle de la température est assuré en modifiant la surface d'échange thermique de l'échangeur par remplissage des tuyaux

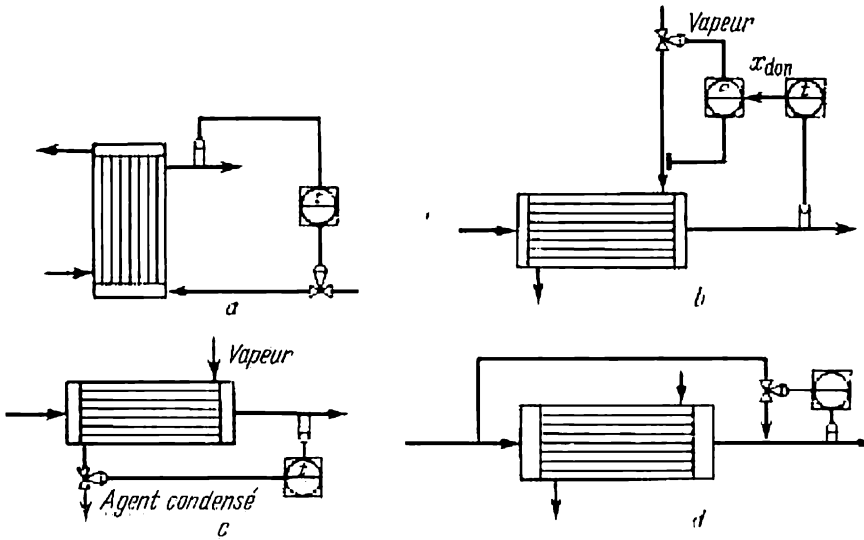


Fig. III-6. Schémas de régulation automatique du fonctionnement des échangeurs de chaleur:

a — système à seul circuit; *b* — système en cascade; *c*—schéma de régulation par le niveau de l'agent condensé; *d* — schéma de régulation à l'aide d'un by-pass

au moyen de l'agent condensé. Un tel système permet d'obtenir la pression et la température maximales pour la vapeur dans l'appareil; ce faisant, la température de l'agent condensé ainsi détourné est plus basse que la température de condensation de la vapeur, ce qui permet d'élever le coefficient de transmission thermique dans l'échangeur.

Toutefois, ce système ne garantit pas une vitesse élevée à l'action de contrôle lorsqu'il y a diminution de la charge thermique et ne peut donc être recommandé que si le système n'est pas sujet à de brusques perturbations.

Pour les systèmes qui n'admettent pas de variation de la quantité d'agents de transfert thermique, on adopte un schéma de contrôle automatique avec by-pass (fig. III-6,*d*). Dans un tel schéma de régulation, la surface d'échange de chaleur doit être suffisamment étendue pour surchauffer ou surrefroidir l'agent à contrôler afin d'assurer la possibilité d'emploi d'un by-pass.

2. Processus de transfert de masse

Absorption dans les colonnes de remplissage

Les modèles mathématiques du processus d'absorption dans les colonnes d'absorption à remplissage peuvent être divisés en deux groupes [2]: 1) les modèles qui ne tiennent pas compte du mélange longitudinal; 2) les modèles qui en tiennent compte. Le premier groupe de modèles (tableau III-1) suppose l'existence dans la colonne d'un régime de déplacement total suivant toutes les phases interagissantes.

Dans le cas général, le processus d'échange de masse en régime instationnaire est décrit par un système d'équations aux dérivées partielles non linéaires:

$$\left.\begin{aligned} L\frac{\partial x}{\partial z}+K_V(L,G)\,\Delta c &= h_L(L,G)\frac{\partial x}{\partial \tau}, \\ G\frac{\partial y}{\partial z}+K_V(L,G)\,\Delta c &= -h_G(L,G)\frac{\partial y}{\partial \tau}, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III,25)}$$

où G, L sont les vitesses en poids des phases gazeuse et liquide dans une section totale de la colonne, en $kg \cdot m^2 \cdot h^{-1}$; x, y, les concentrations du composant dans le liquide et dans le gaz, en kg/kg ou %; ΔC, la force motrice du processus, en kg/kg; K_V, le coefficient volumique de transfert de masse, en $kg \cdot m^{-3} \cdot h^{-1} \cdot (kg/kg)^{-1}$; h_L, h_G, les capacités de rétention en liquide et en gaz, en kg/m^3; τ, le temps, en h; z, la hauteur de la couche de remplissage, en m.

Les propriétés liées à la non-linéarité de ces équations dépendent du mode de variation de leurs coefficients avec la grandeur des actions de perturbation. La résolution analytique d'un tel système comporte de grandes difficultés et ne peut être menée qu'au prix de certaines simplifications.

Lorsqu'on examine le comportement du processus pour de petits écarts à l'état stationnaire, on peut prendre constants les coefficients des équations du modèle mathématique. Une nouvelle simplification peut être obtenue en rapportant la force motrice à sa moyenne suivant la hauteur de la colonne. Le système d'équations aux dérivées partielles initial est alors transformé en un système d'équations différentielles ordinaires.

En première approximation, la variation des concentrations des phases avec la hauteur de la colonne peut être approchée par une loi de dépendance linéaire, et les concentrations moyennes ont pour expression la moyenne arithmétique de leurs valeurs initiales et finales (cf. tableau III-1, modèle 1). Toutefois, quand les régimes instationnaires sont calculés pour un processus dont la force motrice varie dans un rapport plus grand que 2, une telle simplification peut entraîner d'importants écarts à la solution exacte, notamment sur la portion initiale de la caractéristique en temps. Dans ce cas, il est indispensable de recourir à la moyenne logarithmique de la force motrice (modèle 4).

Tableau III-1

Modèles mathématiques du processus d'absorption

n° du modèle	Modèles	Equations	Fonctions de transfert	Notations
		Sans prise en compte du mélange longitudinal		
1	A paramètres concentrés (force motrice en moyenne arithmétique)	$G(y_{ent}-y_{sor})+\Delta G(y^{\circ}_{ent}-y^{\circ}_{sor})-$ $-L(x_{sor}-x_{ent})=\frac{h_L}{2}x^{\circ}_{sor}\frac{dx_{sor}}{d\tau}+$ $+\frac{\overline{h}_L}{2}x^{\circ}_{ent}\frac{dx_{ent}}{d\tau}+\frac{\overline{h}_G}{2}y^{\circ}_{sor}\frac{dy_{sor}}{d\tau}+$ $+\frac{\overline{h}_G}{2}y^{\circ}_{ent}\frac{dy_{ent}}{d\tau}$ $C(y_{ent}-y_{sor})+\Delta G(y^{\circ}_{ent}-y^{\circ}_{sor})-$ $-\frac{\overline{h}_G}{2}y^{\circ}_{ent}\frac{dy_{ent}}{d\tau}-\frac{\overline{h}_G}{2}y^{\circ}_{sor}\frac{dy_{sor}}{d\tau}=$ $=\frac{K_v}{2}(y_{ent}-mx_{sor}+y_{sor}-mx_{ent})$	$W_G(p)=K\frac{T_1p+1}{T_2p+1}$ pour $h_G=0$ $\overline{h}=h\cdot z$	$T_1=\frac{h_L}{K_vZm+2L}$ $T_2=\frac{h_L\cdot K_v+2G_0\cdot h_L}{R}$ $K=\frac{K_vmz+2L}{R}$ $R=K_vZ(mG_0+L)+$ $+2LG_0$
2	Suivant les échelons de séparation	$G(y_{n-1}-y_n)+L(x_{n+1}-x_n)=$ $=\overline{h}_L\frac{dx_n}{d\tau}+\overline{h}_G\frac{dy_n}{d\tau}$	$W_y(p)=$ $=\frac{T_G\sqrt{b^2-4T_LT_G}}{b(D_2^N-D_1^N)-T_LT_G(D_2^{N-1}-D_1^{N-1})}$	$T_L=\frac{L}{m}$, $T_G=G$ $D_{1,2}=$ $=\frac{1}{2}(b\pm\sqrt{b^2-4T_LT_G})$
3	Représentation du processus en plusieurs échelons (linéarisation par échelons de la	$G(y_{n-1}-y_n)+\Delta G(y^{\circ}_{n-1}-y^{\circ}_n)-$ $-L(x_n-x_{n+1})=\frac{h_L}{2N}x^{\circ}_n\frac{dx_n}{d\tau}+$ $+\frac{\overline{h}_L}{2N}x^{\circ}_{n+1}\frac{dx_{n+1}}{d\tau}+\frac{\overline{h}_G}{2N}y^{\circ}_{n-1}\frac{dy_{n-1}}{d\tau}$	–	–

	force motrice)	$G(y_{n-1}-y_n)+\Delta G(y^\circ_{n-1}-y^\circ_n)-$ $-\frac{\overline{h}_G}{2N}y^\circ_{n-1}\frac{dy_{n-1}}{d\tau}-\frac{\overline{h}_G}{2N}y^\circ_n\frac{dy_n}{d\tau}=$ $=\frac{K_vZ}{2N}(y_{n-1}-mx_n+y_n-mx_{n+1})$		
4	A paramètres distribués (force motrice en moyenne logarithmique)	$L\frac{\partial x}{\partial z}+K_v(y-y^*)=h_L\frac{\partial x}{\partial\tau}$ $G\frac{\partial y}{\partial z}+K_v(y-y^*)=-h_G\frac{\partial y}{\partial\tau}$	$W_y(p)=\frac{e^{s_1z}e^{s_2z}(\beta_1-\beta_2)}{e^{s_1z}\beta_1-e^{s_2z}}$	$\beta_1=\frac{Gs_1}{K_vm}+\frac{1}{m}+\frac{h_GP}{K_vm}$ $\beta_2=\frac{Gs_2}{K_vm}+\frac{1}{m}+\frac{h_GP}{K_vm}$ $x_{1,2}$ sont les racines de l'équation caractéristique
	Avec prise en compte du mélange longitudinal			
5	Modèle complètement asymétrique	$G\frac{\partial y}{\partial z}+K_v(y-y^*)=-h_G\frac{\partial y}{\partial\tau}$ $L\overline{x}+K_v(y-y^*)=h_L\frac{d\overline{x}}{d\tau}$ où $\overline{x}=\frac{1}{Z}\int_0^Z x\,dz$	$W_y(p)=K\exp\left(\frac{K'}{Tp+1}\right)$ pour $h_G=0$	$K=\exp\left(-\frac{K_vZ}{G}\right)$ $K'=\frac{mK_v^2Z_2}{GK_vmZ-LG}$ $T=\frac{h_LZ}{K_vmZ-L}$
6	Modèle asymétrique	$L(x_{n,k+1}-x_{n,k})+$ $+\frac{K_vZ}{aN}(y_n-mx_{n,k})=\overline{h}_L\frac{dx_{n,k}}{d\tau}$ $G(y_{n-1}-y_n)-$ $-\frac{K_vZ}{N}\left(ay_n-m\sum^a x_{n,k}\right)=\overline{h}_G\frac{dy_n}{d\tau}$	—	—

Tableau III-1 (suite)

n° du modèle	Modèles	Equations	Fonctions de transfert	Notations
7	Modèle symétrique	$L(x_{n+1}-x_n)+\frac{K_vZ}{N}(x_n^*-x_n)=$ $=\bar{h}_L\frac{dx_n}{d\tau}$, $G(y_{n-1}-y_n)-\frac{K_vZ}{N}(x_n^*-x_n)=$ $=\bar{h}_G\frac{dy_n}{d\tau}$	$W_y(p)=$ $=\frac{T_L^N\sqrt{(T_LT_G-d+1)^2-4T_LT_G}}{(T_LT_G-d)(D_2^N-D_1^N)-T_LT_G(D_2^{N-1}-D_1^{N-1})}$	$T_L=$ $-\left(\frac{Zh_L}{L}p+\frac{K_vZ}{L}+1\right)$, $d=\left(\frac{KZ}{LGm}\right)^2$, $T_G=$ $=\left(\frac{Zh_G}{G}p+\frac{K_vZ}{Gm}+1\right)$, $D_{1,2}=$ $=\frac{1}{2}[(T_LT_G-d+1)=$ $\pm\sqrt{(T_LT_G-d+1)-4T_LT_G}]$
8	Symétrie complète	Déplacement total Mélange total — Equations du modèle n° 4: $G(y_{ent}-y_{sor})-K_vZ(y_{sor}-y_{sor}^*)=$ $=\bar{h}_G\frac{dy_{sor}}{d\tau}$, $L(x_{ent}-x_{sor})+K_vZ(y_{sor}-y_{sor}^*)=$ $=\bar{h}_L\frac{dx_{sor}}{d\tau}$	Fonction de transfert du modèle n° 4 $W_y(p)=\frac{Gm(Zh_Lp+T_L)}{Zh_GT_Gp+[T_LT_G-(K_vZ)^2]}$	$T_G=K_vZ+mG$, $T_L=K_vZ+L$

Une autre méthode d'analyse des systèmes à paramètres distribués, couramment appliquée dans la résolution sur calculateur des équations aux dérivées partielles, repose sur la représentation d'un processus continu par un processus en plusieurs échelons dont les paramètres à chaque échelon sont concentrés. Suivant les hypothèses adoptées quant au mécanisme du processus de transfert de masse, et aussi suivant le mode de représentation de la force motrice, plusieurs variantes sont possibles pour le modèle mathématique (modèles 2 et 3).

Le modèle mathématique le plus simple est celui qui ne prend pas en compte la cinétique du processus d'absorption. L'absorbeur à remplissage est considéré comme un appareil à plateaux, chacun des plateaux ayant un rendement égal à 1 (modèle 2). Le nombre de plateaux est alors pris égal à celui des échelons équivalents à un plateau théorique.

Du calcul des caractéristiques dynamiques d'une colonne de remplissage à l'aide de ce modèle, il ressort que la portion de la caractéristique en temps qui correspond à un retard n'est pas représentée de façon satisfaisante lorsque le nombre d'échelons de séparation est petit. En outre, il n'est possible d'effectuer le calcul des régimes stationnaires qu'avec une certaine approximation, puisque le nombre d'échelons ne peut être fractionnaire.

Dans un modèle qui prend en compte la cinétique du processus, on satisfait à la condition du bilan thermique. Le nombre des échelons en lesquels on divise conventionnellement la hauteur de la courbe de remplissage dans l'appareil est alors supérieur au nombre des échelons de séparation complète. En employant l'expression de la force motrice d'un échelon en moyenne arithmétique (modèle 3) et par rapport au haut et au bas de l'échelon afin d'analyser le processus en régime instationnaire, on constate que le modèle donné ne peut être utilisé pour décrire les propriétés du processus réel en cas de non-stationnarité.

Les modèles examinés ci-dessus supposent tous l'existence d'un régime de déplacement total suivant les phases interagissantes et ne diffèrent entre eux que par les modes d'approximation de la force motrice, dont la distribution selon la hauteur de la colonne, à la limite, tend vers une distribution en moyenne logarithmique. Selon le modèle en échelons, par exemple, la description mathématique sera d'autant plus précise que le nombre d'échelons n sera plus grand ou le modèle, plus proche du modèle de déplacement total. Cependant, le régime de déplacement total est une idéalisation en regard des appareils réels, et son degré d'approximation dépend du régime hydraulique auquel travaille l'absorbeur à remplissage. Dans un appareil réel règne une distribution non uniforme des éléments de courant suivant le temps de séjour, due à la non-uniformité du profil des vitesses, à la diffusion moléculaire et à l'apparition d'écoulements turbulents.

Le mélange longitudinal apparaît comme l'un des facteurs fonda-

mentaux de détermination des propriétés statiques et dynamiques des colonnes de remplissage; son influence, au demeurant, dépend de la situation hydrodynamique dans l'appareil. Si l'on considère les colonnes de remplissage comme des systèmes à paramètres distribués, la construction pour ces colonnes de modèles qui prennent en compte le mélange longitudinal peut être abordée de deux manières: ou bien par une description du processus fondée sur des équations aux dérivées partielles du second ordre — c'est le *modèle à diffusion* — , ou bien par une représentation approchée du processus à l'aide de processus en plusieurs échelons, avec paramètres concentrés à chaque échelon — c'est le *modèle en cellules*.

Avant de passer à l'étude de ces modèles, introduisons la notion de symétrie longitudinale des courants dans l'appareil. Nous qualifierons de *symétriques* les courants dont le degré de mélange longitudinal est identique dans chaque phase, ce degré pouvant être évalué aussi bien par le nombre n de cellules de mélange total que par le coefficient de mélange longitudinal D_L. Il est alors possible de classer de la façon suivante les modèles mathématiques d'un processus d'absorption dans un appareil de remplissage:

modèle symétrique: $n_L = n_G = N$;
modèle asymétrique: $n_L \neq n_G$; $n_L = N_L$; $n_G = N_G$;
modèle complètement symétrique: $n_L = n_G = \infty$ ou 1;
modèle complètement asymétrique: $n_L \neq n_G$;
$n_L = 1$, $n_G = \infty$ ou $n_L = \infty$, $n_G = 1$.

La construction d'un modèle mathématique avec prise en compte de la structure hydrodynamique des phases interagissantes rend possible une description mathématique plus exacte du processus en évolution dans un système à deux phases.

Lorsqu'on utilise un modèle en cellules, on considère l'absorbeur à remplissage comme un système constitué d'une suite de cellules de mélange total entre lesquelles a lieu un échange de masse. Le nombre de cellules par phase est déterminé d'après le degré de mélange longitudinal desdites phases. Ce faisant, deux cas limites sont possibles: mélange total en phase liquide et déplacement total en phase gazeuse, ou au contraire, mélange total en phase gazeuse et déplacement total en phase liquide. Le premier cas est particulièrement intéressant pour les absorbeurs à remplissage.

Le modèle en cellules est décrit par un système d'équations différentielles fonctionnelles dont la résolution peut être effectuée de façon relativement simple sur calculateur numérique. La structure par blocs de ce modèle permet de faire appel à l'appareil de l'algèbre des blocs pour l'analyse du modèle de colonne et donc de réaliser commodément des simulations sur calculateur analogique. En outre, on peut obtenir par voie analytique, pour les modèles symétrique et complètement asymétrique, les fonctions de transfert utilisées dans l'analyse et la synthèse des systèmes de commande automatique d'une colonne de remplissage. En raison des avantages précédents,

le modèle en cellules convient mieux à la résolution des problèmes de commande que le modèle à diffusion. On fournit ci-dessous les résultats aux équations fondamentales du modèle en cellules, sous la forme de fonctions de transfert décrivant la dynamique du processus d'absorption en colonne de remplissage [3].

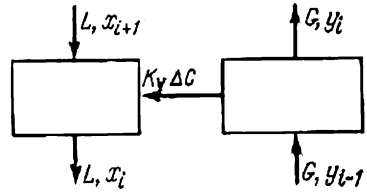


Fig. III-7. Structure des courants de matière pour la $i^{\text{ème}}$ cellule d'un modèle en cellules

Modèle en cellules symétriques. Pour construire le schéma structural du processus d'absorption, on utilise l'équation du bilan de matière en régime instationnaire.

Gaz facilement solubles. La structure des courants de matière pour la $i^{\text{ème}}$ cellule est montrée sur la fig. III-7. Pour des gaz facilement solubles, on prend la résistance du côté de la phase gazeuse au cours de l'échange de masse et l'on admet que la force motrice du processus s'écrit en fonction de cette phase sous la forme

$$\Delta y = y_i - y_e = y_i - mx_i.$$

Les équations qui décrivent le processus dans la $i^{\text{ème}}$ cellule sont les suivantes :

bilan de matière en phase liquide,

$$-Lx_i + Lx_{i+1} + K_V H (y_i - y_e) = h_L H \frac{dx_i}{d\tau}; \qquad \text{(III,26)}$$

bilan de matière en phase gazeuse,

$$Gy_{i-1} - Gy_i - K_V H (y_i - y_e) = h_G H \frac{dy_i}{d\tau}; \qquad \text{(III,27)}$$

loi de Henry,

$$y_e = mx_i, \qquad \text{(III,28)}$$

où y_e est la concentration équilibrée en phase gazeuse ; H, la hauteur de la cellule.

En transformant par Laplace l'équation (III,26) compte tenu de (III,28), nous obtiendrons :

$$-L\bar{x}_i + L\bar{x}_{i+1} + K_V H (\bar{y}_i - m\bar{x}_i) = h_L H \bar{x}_i p. \qquad \text{(III,29)}$$

La fonction de transfert suivant le canal $x_i \to x_{i+1}$ est

$$W_1(p) = \frac{K_1}{T_1 p + 1}, \qquad \text{(III,30)}$$

où

$$K_1 = \frac{L}{K_V H m + L}, \quad T_1 = \frac{h_L H}{K_V H m + L}.$$

La fonction de transfert suivant le canal $x_i \to y_i$ est

$$W_2(p) = \frac{K_2}{T_2 p + 1}, \tag{III,31}$$

où

$$K_2 = \frac{K_V H}{K_V H m + L}, \quad T_2 = T_1.$$

Transformons par Laplace l'équation (III,27) en tenant compte de (III,28); nous obtiendrons:

$$G\bar{y}_{i-1} - G\bar{y}_i - K_V H(\bar{y}_i - m\bar{x}_i) = h_G H \bar{y}_i p. \tag{III,32}$$

La fonction de transfert suivant le canal $y_i \to x_i$ est

$$W_3(p) = \frac{K_3}{T_3 p + 1}, \tag{III,33}$$

où

$$K_3 = \frac{K_V H m}{K_V H + G}, \quad T_3 = \frac{h_G H}{K_V H + G}.$$

La fonction de transfert suivant le canal $y_i \to y_{i-1}$ est

$$W_4(p) = \frac{K_4}{T_4 p + 1}, \tag{III,34}$$

où

$$K_4 = \frac{G}{K_V H + G}, \quad T_4 = T_3.$$

Les fonctions de transfert ainsi calculées offrent la possibilité d'élaborer un schéma structural pour la $i^{\text{ème}}$ cellule. Il est parfaitement évident que la colonne toute entière se composera de n cellules reliées entre elles en série. La fig. III-8 représente le schéma structural d'un modèle de processus d'absorption.

La fig. III-9 reproduit le schéma d'assemblage du modèle sur calculateur analogue pour la structure ainsi obtenue. Afin de réduire le nombre de blocs d'intégration, on peut admettre, lors de la réalisation du schéma, que la capacité de rétention en gaz dans l'équation (III,27) est peu différente de zéro par suite de la faible densité du gaz (elle constitue environ 2 à 3 % de la capacité dynamique de rétention du liquide).

Les fonctions de transfert $W_3(p)$ et $W_4(p)$ obtenues pour $h_G = 0$ répondent à des fonctions de transfert des maillons amplificateurs:

$$W_3(p) = K_3, \tag{III,35}$$

$$W_4(p) = K_4, \tag{III,36}$$

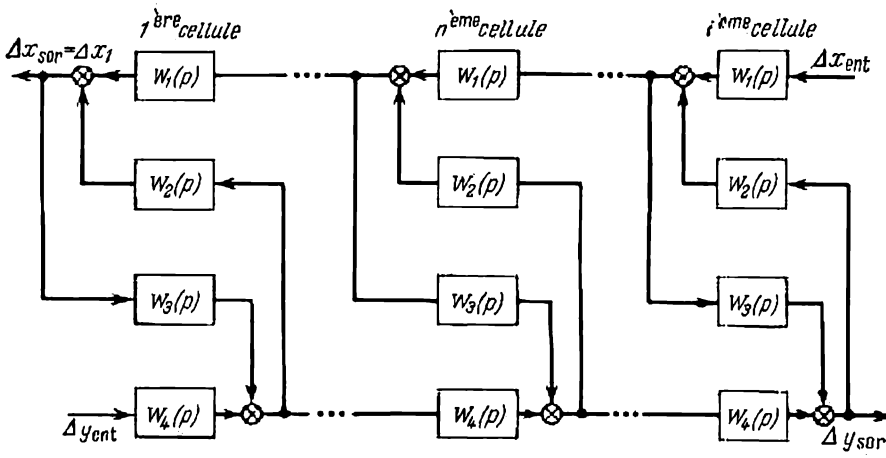


Fig. III-8. Schéma fonctionnel d'un modèle de processus d'absorption

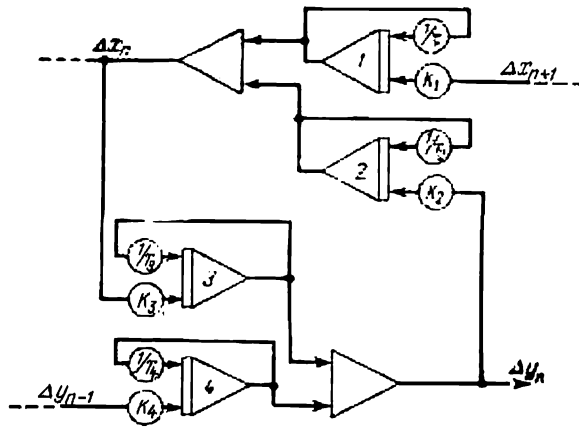


Fig. III-9. Schéma d'assemblage sur calculateur analogique de la structure d'un modèle en cellules

où les valeurs de K_3 et K_4 sont les mêmes que les quantités calculées ci-dessus.

Gaz peu solubles. A la différence des gaz facilement solubles, la force motrice s'écrit ici sous la forme suivante :

$$\Delta x = x_e - x_i = \frac{y_i}{m} - x_i.$$

Le système d'équations initial, pour la $i^{ème}$ cellule, est le suivant : équation en phase liquide,

$$-Lx_i + Lx_{i+1} + K_V H (x_e - x_i) = h_2 H \frac{dx_i}{d\tau}; \qquad \text{(III,37)}$$

équation en phase gazeuse,

$$Gy_{i-1} - Gy_i - K_V H (x_e - x_i) = h_G H \frac{dy_i}{d\tau}; \qquad \text{(III,38)}$$

relation d'équilibre,

$$x_e = \frac{y_i}{m}. \qquad \text{(III,39)}$$

Par des transformations analogues aux précédentes, on obtient pour les gaz peu solubles une structure identique, avec les fonctions de transfert suivantes:

$$W_1(p) = \frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_{i+1}} = \frac{K_1}{T_1 p + 1}, \qquad \text{(III,40)}$$

où

$$K_1 = \frac{L}{K_V H + L}, \quad T_1 = \frac{h_L H}{K_V H m + L};$$

$$W_2(p) = \frac{\bar{x}_i}{\bar{y}_i} = \frac{K_2}{T_2 p + 1}, \qquad \text{(III,41)}$$

où

$$K_2 = \frac{K_V H}{m(K_V H + L)}, \quad T_2 = \frac{h_L H}{K_V H + L};$$

$$W_3(p) = \frac{\bar{y}_i}{\bar{x}_i} = \frac{K_3}{T_3 p + 1}, \qquad \text{(III,42)}$$

où

$$K_3 = \frac{K_V H m}{G m + K_V H}, \quad T_3 = \frac{h_G H m}{G m + K_V H};$$

$$W_4(p) = \frac{\bar{y}_i}{\bar{y}_{i-1}} = \frac{K_4}{T_4 p + 1}, \qquad \text{(III,43)}$$

où

$$K_4 = \frac{G m}{G m + K_V H}, \quad T_4 = T_3.$$

Les schémas de structure et d'assemblage sur calculateur analogique pour les gaz peu solubles sont analogues aux schémas relatifs aux gaz facilement solubles.

Analyse en conditions stationnaires du modèle en cellules. En fonction du degré de mélange longitudinal dans l'appareil, la valeur du coefficient volumique de transfert de masse subit des variations. Calculer ce coefficient selon une force motrice en moyenne logarithmique n'est justifié que pour un régime de déplacement total, c'est-à-dire lorsque le nombre n de cellules tend vers l'infini. Pour cette valeur de n, le coefficient volumique de transfert de masse est déterminé à partir de la relation suivante:

$$G(y_H - y_K) = K_V \frac{(y_H - y_1) - (y_K - y_1)}{2{,}3 \log \frac{y_H - y_1}{y_K - y_1}} l, \qquad \text{(III,44)}$$

où l est la longueur de la couche de remplissage.

Pour l'autre cas limite (régime de mélange complet), $n = 1$. On détermine facilement le coefficient de transfert de masse par la relation

$$K_V = \frac{LG(1-\alpha)}{\alpha LH - HGm(1-\alpha)}, \qquad \text{(III,45)}$$

où α est la pente de la tangente à la caractéristique statique $y_K = f(y_H)$.

Lorsque $1 < n < \infty$, la grandeur K_V peut être déterminée d'après la caractéristique statique du modèle en cellules, laquelle s'obtient en posant $p = 0$ dans l'expression de la fonction de transfert de ce modèle. Pour ce faire, on représente la caractéristique statique par un polynôme du $n^{\text{ème}}$ degré suivant le coefficient de transfert de masse :

$$A(n) K_V^n + B(n) K_V^{n-1} + \ldots + E(n) K_V + F(n) = 0. \qquad \text{(III,46)}$$

La résolution de cette équation algébrique du $n^{\text{ème}}$ ordre fournit n racines, dont n_1 sont réelles et n_2 imaginaires. Les racines imaginaires n'ont pas de sens physique et échappent donc à l'examen. Les valeurs des racines réelles sont situées à l'intérieur de l'intervalle

$$K_{V_{\min}} < K_V < K_{V_{\max}},$$

où $K_{V_{\min}}$ correspond au régime de déplacement total et $K_{V_{\max}}$ au régime de mélange total.

A un nombre déterminé de cellules correspond une valeur unique du coefficient de transfert de masse. La résolution de l'équation (III,46) sur calculateur numérique permet d'obtenir la variation du coefficient volumique de transfert de masse en fonction du nombre de cellules pour un degré de séparation donné.

De nombreuses expériences ont permis d'établir que lorsqu'on approche du point d'inversion, il se produit un ajustement des profils de vitesse du gaz et du liquide suivant la section de la colonne, qui fonctionne alors en régime de déplacement total.

Rectification dans les colonnes à plateaux

Un montage de rectification se présente comme la réunion de plusieurs appareils : colonne de rectification proprement dite, bouilleur de la colonne, déflegmateur. Ces appareils, en cours de fonctionnement, sont tous reliés entre eux par des courants communs de liquide et de vapeur. Si, lors d'une simulation mathématique, les propriétés de l'un quelconque d'entre eux ne sont pas traduites de façon suffisamment complète par le modèle, il peut en résulter des erreurs dans les résultats globaux de la simulation. De la sorte, les différents modèles mathématiques de colonnes de rectification comportent des groupes d'équations distincts, qui décrivent des aspects semblables du processus à simuler. Lesdits modèles peuvent différer l'un de

l'autre par le caractère plus ou moins complet de la description de ces aspects, et c'est cela, pour l'essentiel, qui détermine leurs domaines respectifs d'application concrète.

Le tableau III-2 donne les équations qui caractérisent le mieux les différents types actuellement connus de modèles de colonnes de rectification à plateaux[4]. Ce tableau ne distingue que six modèles fondamentaux, ayant entre eux des différences essentielles. Les modèles utilisés à présent dans la pratique peuvent être rattachés dans leur majorité à l'un des types cités ; le plus souvent, la différence réside seulement dans les modes d'expression des relations thermodynamiques et dans les algorithmes de résolution du système d'équations du modèle.

Afin de rendre plus claire la classification du tableau III-2, on y sépare les groupes fonctionnels d'équations qui décrivent des propriétés analogues des processus dans les divers modèles.

Le groupe d'équations fondamental est constitué par les équations décrivant le processus de transfert interface des composants du mélange à séparer ; ces équations, indispensables à la construction de tout modèle de colonne, sont pratiquement celles qui permettent de déterminer la composition de la phase vapeur quittant l'échelon de séparation en fonction de la composition connue du liquide à ce degré et de celle de la vapeur qui y entre. C'est cette relation qui est la plus complexe parmi celles à qui l'on a affaire pour mener les calculs de séparation, et c'est elle en même temps qui est la relation fondamentale.

Ainsi qu'il résulte du tableau III-2, la simulation des colonnes de rectification utilise essentiellement comme modèles hydrodynamiques de plateaux : pour le liquide, le modèle de mélange idéal et le modèle en cellules, et pour la vapeur, le modèle de déplacement idéal et le modèle de mélange. Le mélange idéal de vapeur revient à supposer que celle-ci se condense sur le plateau, ce qui est généralement admis lorsqu'on recourt à la notion de plateau théorique.

Les modèles mathématiques de colonnes de rectification fondés sur la substitution aux plateaux réels d'échelons de séparation théoriques se sont largement répandus dans la pratique des projets de colonnes, du fait qu'ils permettent de calculer les colonnes sans tenir compte de la conformation hydrodynamique des plateaux. Ces modèles (cf. tableau III-2, modèles 3, 5 et 6) constituent essentiellement une tentative pour remplacer la description d'une colonne de rectification par celle d'un appareil où la vapeur est entièrement condensée sur les échelons de séparation.

On a là, jusqu'à un certain point, l'expression d'une propriété du processus de rectification, puisque l'interaction de phases vapeur et liquide dont les températures sont différentes s'accompagne de phénomènes de condensation. Ceci dit, une telle méthode laisse absolument de côté les phénomènes d'échange de masse interphase, phénomènes qui ne peuvent pas ne pas exercer d'influence sur les propriétés d'une colonne de rectification.

L'autre groupe de modèles (cf. tableau III-2, modèles 1, 2, 4), au contraire, ne reconnaît pas les processus de condensation ou d'évaporation en tant que facteurs fondamentaux de la séparation et représente l'échange de masse interphase comme étant le résultat du seul transfert de substance par diffusion. Naturellement, ce mode de représentation ne saurait être considéré comme l'unique méthode correcte de simulation d'un processus de séparation. Néanmoins, son utilisation permet de tenir compte des conditions hydrodynamiques sur les plateaux ; en outre — et c'est là, peut-être, l'avantage le plus important de cette méthode — , elle rend possible l'établissement d'une relation univoque entre les plateaux de l'appareil réel et leur représentation dans le modèle.

Dans le groupe d'équations du modèle mathématique doivent obligatoirement figurer, sous une forme ou sous une autre, les expressions destinées au calcul des relations d'équilibre entre les composants des phases liquide et vapeur. De la plus ou moins grande exactitude avec laquelle les expressions adoptées décrivent l'équilibre effectif du mélange réel dépend dans une large mesure la précision des résultats de la simulation, et donc aussi la capacité du modèle à prévoir le comportement de la colonne réelle.

Pour décrire l'équilibre dans les mélanges à plusieurs composants, on utilise le plus souvent des relations d'équilibre exprimées à l'aide de constantes d'équilibre ou relatives à la volatilité des composants à séparer. Dans ces conditions, la composition de la vapeur en équilibre avec un liquide de composition connue est déterminée par l'équation

$$y^*_{i,k} = k_k(t_i)\, x_{i,k}, \qquad \text{(III,47)}$$

où $k_k(t_i)$ est la constante d'équilibre, fonction de la température et de la pression au $i^{\text{ème}}$ échelon de séparation.

La température à un échelon se calcule en résolvant l'équation

$$\sum y^*_{i,k} = \sum k_k(t_i)\, x_{i,k} = 1. \qquad \text{(III,48)}$$

Dans le cas général, il n'est pas possible de trouver pour un composant quelconque un mode de variation de $k_k(t_i)$ qui soit valable pour n'importe quel mélange. C'est pourquoi, en étudiant la séparation de tout mélange concret, il est nécessaire d'employer chaque fois les données sur l'équilibre que l'on a obtenues pour le cas précis considéré. Mais même dans ces conditions, une erreur est possible, puisqu'une équation du type (III,47) ne peut être utilisée pour décrire l'équilibre lorsque la composition subit de larges variations, du fait qu'elle ne tient pas compte de l'influence mutuelle qui a lieu entre composants dans les mélanges réels. C'est seulement pour la séparation de mélanges binaires que la donnée d'une relation du type (III,48) ne présente pas de difficultés ; alors, en effet, les propriétés du mélange qui se trouve à la température d'ébullition sont déterminées sans ambiguïté par la concentration d'un seul composant. Dans

$$i \left| \begin{array}{cc} L_{i+1}\downarrow x_{k,\,i+1} & \bar{x}_i\uparrow U_i \quad V_i\uparrow y_{k,\,i} \\ \hline L_i\downarrow x_{k,\,i} & \bar{x}_{i-1}\uparrow U_{i-1} \quad V_{i-1}\uparrow y_{k,\,i-1} \end{array} \right|$$

Modèle de colonne	Modèles hydrodynamiques de mouvement des courants sur un plateau	échange de	
		relations cinétiques	relations d'équilibre
1. Mélange binaire	Liquide, mélange total. Vapeur, déplacement total	$K_{0y}^{(i)} = \dfrac{1}{\dfrac{1}{K_{yi}} + m_i \dfrac{1}{K_{xi}}}$ $K_{x,\,i} = K_{xi}(L_i, V, x_i)$ $K_{y,\,i} = K_{yi}(L_i, V, x_i)$ $m_i = \dfrac{dy_i^*}{dx_i}$	$y_i^* = y_i^*(x_i)$
2. Mélange binaire	Liquide, assemblage en série de cellules de mélange total. Vapeur, déplacement total	$N_{0y}^{(i)} = \dfrac{L_i N_x^{(i)} N_y^{(i)}}{L_i N_x^{(i)} + m_i V_i N_y^{(i)}}$ $N_y^{(i)} = \alpha_y^{(i)} + K_y^{(i)} V_i + \gamma_y^{(i)} L_i$ $N_x^{(i)} = (\alpha_x^{(i)} + K_x^{(i)} V_i + \gamma_x^{(i)} L_i) \times (1 + \varepsilon_x^{(i)} V_i) \dfrac{1}{L_i}$	$y_i^* = \dfrac{(a + bx_i)\, x_i}{1 + (c + dx_i)\, x_i}$
3. Mélange à plusieurs composants	Liquide, mélange total. Vapeur, mélange total	Equilibre des phases (échelon de séparation théorique)	$y_{k,\,i}^* = k_{k,\,i} x_{k,\,i}$ $k_{k,\,i} = k_k(p_i, T_i)$

de rectification à plateaux

Echelon de séparation		
masse	relations de bilan	
composition de la vapeur quittant l'échelon	bilan total des courants des phases	bilans suivant les composants du mélange
$y_i = y_{i-1} e^{-\frac{K_{0y}^{(i)}}{V}} + y_i^* \left(1 - e^{-\frac{K_{0y}^{(i)}}{V}}\right)$	$L_i = U_{i-1} + V + W$ $i = 1, \ldots, f$ $L_i = U_{i-1} + V - D$ $L_i = f+1, \ldots, N+1$	$L_i x_i = V y_{i-1} + U_{i-1} x_{i-1} + W x_0$ $i = 1, \ldots, f$ $L_i x_i = V y_{i-1} + U_{i-1} x_{i-1} - D y_{N+1}$ $i = f+1, \ldots, N+1$
$y_i = \frac{V_{i-1}}{V_i} [y_{i-1} + (y_i^* - y_{i-1}) \eta_{T_i}] + \frac{V_i - V_{i-1}}{V_i} \Omega_i$ $\Omega_i = \left[\left(\frac{2}{m_i} - \frac{a-1}{a} \times \frac{V_{i-1}}{L_i} \eta_0^{(i)}\right)(y^* - y_{i-1}) - x_i + \omega_i\right] \frac{\eta_{T_i}}{\eta_0^{(i)}} - \left[\frac{2(y_i^* - y_{i-1})}{m_i} - x_i\right]$; $\eta_{T_i} = \frac{\left(1 + \frac{V_{i-1} m_i}{L_i a} \eta_0^{(i)}\right)^a - 1}{m_i V_{i-1}} L_i$; $\eta_0^{(i)} = 1 - e^{-N_{0y}^{(i)}}$	$L_i = V_{i-1} + U_{i-1} + W$ $i = 1, \ldots, f$ $L_i = V_{i-1} + U_{i-1} + W - F$ $i = f+1, \ldots, N+1$	$L_i x_i = V_{i-1} y_{i-1} + U_{i-1} \bar{x}_{i-1} + W x_0$ $i = 1, \ldots, f$ $L_i x_i = V_{i-1} y_{i-1} + U_{i-1} \bar{x}_{i-1} + W x_0 - F x_F$ $i = f+1, \ldots, N+1$
$y_{k,i} = y_{k,i}^*$	L et V donnés	$L x_{k,i} = V y_{k,i-1} + W x_{k,0}$ $i = 1, \ldots, f$ $L x_{k,1} = V y_{k,i-1} -$

Modèle de colonne	$i \left\| \begin{matrix} L_{i+1}\downarrow x_{k,\,i+1} & \bar{x}_i\uparrow U_i & V_i\uparrow y_{k,\,i} \\ L_i\downarrow x_{k,\,i} & \bar{x}_{i-1}\uparrow U_{i-1} & V_{i-1}\uparrow y_{k,\,i-1} \end{matrix} \right\|$		
	Modèles hydrodynamiques du mouvement des courants sur un plateau	échange de	
		relations cinétiques	relations d'équilibre
4. Mélange à plusieurs composants	Liquide, mélange total. Vapeur, déplacement total	$N_{kl}^{(i)} = \frac{LN_{x,\,k,\,l}^{(i)} N_{y,\,k,\,l}^{(i)}}{LN_{x,\,k,\,l}^{(i)} + m_i V N_{y,\,k,\,l}^{(i)}}$ $m_i = \frac{\partial y_i^*}{\partial x_i}$ calcul $N_{x,\,k,\,l}^{(i)}$, $N_{y,\,k,\,l}^{(i)}$ cf. modèle 2	$y_{k,\,i}^* = k_{k,\,i} x_{k,\,i}$ $k_{k,\,i} = \sum_{b=1}^{m} a_{k,\,l} T_i^l$
5. Mélange à plusieurs composants	Liquide, mélange complet. Vapeur, mélange complet	Equilibre des phases (échelon de séparation théorique)	Cf. modèle 3
6. Mélange à plusieurs composants	Liquide, mélange complet. Vapeur, mélange complet	Equilibre des phases (échelon de séparation théorique)	Cf. modèle 3

Echelon de séparation		
masse	relations de bilan	
composition de la vapeur quittant l'échelon	bilan total des courants des phases	bilans suivant les composants du mélange
$y_{k,i} \cong y_{k,i-1} e^{-\overline{N}_{ki}} + y^*_{k,i}(1 - e^{-\overline{N}_{k,i}})\,\delta_{k,i}$ $\overline{N}_{k,i} = \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{n}{}' N^{(i)}_{k,l}\, y^*_{l,i} + \dfrac{\sum_{l=1}^{n}{}' N^{(i)}_{k,l} y_{l,i-1}}{\sum_{l=1}^{n}{}' y_{l,i-1}}\, y^*_{k,i}$ $\delta_{k,i} = \dfrac{\sum_{l=1}^{n}{}' N^{(i)}_{k,l} y_{l,i-1}}{\overline{N}_{k,i} \sum_{l=1}^{n}{}' y_{l,i-1}}$	L et V donnés	$-Dx_{k,N+1}$ $i=f+1, \ldots, N+1$ $k=1, \ldots, n$ $Lx_{k,i} = Vy_{k,i-1} + Wx_{k,0}$ $i=1, \ldots, f$ $Lx_{k,i} = Vy_{k,i-1} + Wx_{k0} - Fx_{k,F}$ $i=f+1, \ldots, N+1$ $k=1, \ldots, n$
$v_{k,i} = S_{k,i} l_{k,i};\ S_{k,i} = k_{k,i} \cdot \dfrac{V_i}{L_i}$ $i=1, \ldots, f$ $v_{k,i} = \dfrac{1}{A_{k,i}} l_{k,i};\ A_{k,i} = \dfrac{1}{k_{k,i}} \dfrac{L_i}{V_i}$ $i=f+1, \ldots, N+1$ $y_{k,i} = \dfrac{v_{k,i}}{V_i};\ x_{k,i} = \dfrac{l_{k,i}}{L_i}$	$L_i = V_{i-1} + W$ $i=1, \ldots, f$ $L_i = V_{i-1} + W - F$ $i=f+1, \ldots, N+1$ $L_i = \sum_{k=1}^{n} l_{k,i}$ $V_i = \sum_{k=1}^{n} v_{k,i}$	$l_{k,i} = v_{k,i-1} + l_{k,0}$ $i=1, \ldots, f$ $l_{k,i} = v_{k,i-1} + l_{k,0} - l_{k,F}$ $i=f+1, \ldots, N+1$ $k=1, \ldots, n$
Cf. modèle 3	$L_i = V_{i-1} + W$ $i=1, \ldots, f$ $L_i = V_{i-1} + W - F$ $i=f+1, \ldots, N+1$	$L_i x_{k,i} = V_{i-1} \times y_{k,i-1} + Wx_{k,0}$ $i=1, \ldots, f$ $L_i x_{k,i} = V_{i-1} \times y_{k,i-1} - Dy_{k,N+1}$ $i=f+1, \ldots, N+1$ $k=1, \ldots, n$

Modèle de colonne	Echelon de séparation		
	bilan thormique	entraînement de liquide	enthalpie et température des phases
1	—	$U_i = U \times$ $\times (x_i, y_i, V_i, L_i)$ $U_N = 0$	—
2	$L_i h_i - V_{i-1} H_{i-1} -$ $- U_{i-1} h_{i-1} + Q_0 +$ $+ V_v H_v - W h_0 = 0$ $i = 1, \ldots, f$ $L_i h_i - V_{i-1} H_{i-1} -$ $- U_{i-1} h_{i-1} + Q_0 +$ $+ V_v H_v - W h_0 +$ $+ F \overline{H}_F = 0$ $i = f+1, \ldots, N+1$	$U_i = A_i (V_i)^{4,2}$ $A_i =$ $= \frac{0{,}276 \cdot 10^{-8}}{\sigma_i (S_T)^{3,2}}$	$h_i = h_L x_i + h_T (1 - x_i)$ $H_i = H_L y_i + H_m (1 - y_i)$ $T_{yi} = \sum_{l=0}^{m} a_l y_i^l$ $T_{xi} = \sum_{l=0}^{m} a_l (y_i^*)^l$
3	—	—	$\sum_{k=1}^{h} k_{k,\, i} (T_i)\, x_{k,\, i} = 1$

$L_1 \downarrow x_1 V_0 \uparrow \bar{y}_0$ $\vec{c}_n$ $x_0 \downarrow W$ V_v, H_v Bouilloire		$D \uparrow y_D$ $L_{N+1} \downarrow x_{N+1} V_N \uparrow y_N$ Déflegmateur	
type	composition de la vapeur	type	compositions du distillat et du liquide d'aspersion
Vaporisateur partiel	$y_0 = y_0^* (x_0)$	Condensateur total	$y_D = x_{N+1} = y_N$
1. Vaporisateur partiel. 2. Vaporisateur total 3. Echauffement par vapeur vive	1. $y_0 = y_0^* (x_0)$ 2. $y_0 = x_0 = x_1$ 3. $y_0 = y_0^* (x_0) \times \times \frac{1}{1 + \frac{\psi}{1-\psi} \frac{H_0}{H_v}}$	1. Condensateur total 2. Déflegmateur partiel	1. $y_D = x_{N+1} = y_N$ 2. $y_D = y_N (1 - E_D) + + y_{N+1}^* (x_{N+1}) E_D$ $x_{N+1} = \frac{1}{L_{N+1}} \times \times (V_N y_N - D y_D)$
1. Vaporisateur partiel 2. Vaporisateur total	1. $y_{k,0} = k_{k,0} \times \times (T_0) x_{k,0}$ 2. $y_{k,0} = x_{k,0} = = x_{k,1}$ $k = 1, \ldots, n$	Condensateur total	$y_{k,D} = y_{k,N} = x_{k,N+1}$ $k = 1, \ldots, n$

Modèle de colonne	Echelon de séparation		
	bilan thermique	entraînement de liquide	enthalpie et température des phases
4.	—	—	Cf. modèle 3
5.	$L_i h_i + V_i H_i - L_{i+1} h_{i+1} - V_{i-1} H_{i-1} = 0$ $i = 1, \ldots, N;\ i \neq f$ $L_i h_i + V_i H_i - L_{i+1} h_{i+1} - V_{i-1} H_{i-1} - F \bar{H}_F = 0$ $i = f$	—	$L_i h_i = \sum_{k=1}^{n} l_{k,\,i} h_{k,\,i}(T_i)$ $V_i H_i = \sum_{k=1}^{n} v_{k,\,i} H_{k,\,i}(T_i)$ $\sum_{k=1}^{n} S_{ki}^{(T)} l_{ki} = V_i$
6.	Cf: modèle 5	—	$h_i = \sum_{k=1}^{n} x_{k,\,i} h_{k,\,i}(T_i)$ $H_i = \sum_{k=1}^{n} y_{k,\,i} H_{k,\,i}(T)$ $\sum_{k=1}^{n} x_{k,\,i} k_{k,\,i}(T_i) = 1$

$L_1 \downarrow x_1 V_0 \uparrow \bar{y}_0$ V_v, H_v Bouilloire $\vec{Q}_v$ $x_0 \downarrow W$		$D \uparrow y_D$ Déflegmateur $L_{N+1} \downarrow x_{N+1} V_N \uparrow y_N$	
type	composition de la vapeur	type	compositions du distillat et du liquide d'aspersion
Cf. modèle 3	$y_{k,0} = x_{k,0}(T_0)\, x_{k,0}$ $y_{k,0} = x_{k,0} = x_{k,1}$ $k = 1, \ldots, n$	Cf. modèle 2	1. $y_{k,D} = x_{k,N+1} = y_{k,N}$ 2. $y_{k,D} = y_{k,N} \times (1 - E_D) + y^*_{k,N+1}(x_{N+1})\, E_D$ $x_{k,N+1} = \frac{1}{L_{N+1}} \times (V_N y_{k,N} - D y_{kD})$
Idem	1. $\frac{v_{k,0}}{V_0} = k_{k,0}(T_0) \frac{l_{k,0}}{W}$ 2. $\frac{v_{k,0}}{V_0} = \frac{l_{k,0}}{W} = \frac{l_{k,1}}{L_1}$ $k = 1, \ldots, n$	Cf. modèle 3	$\frac{v_{k,D}}{D} = \frac{l_{k,N+1}}{L_{N+1}} = \frac{v_{k,N}}{V_N}$ $k = 1, \ldots, n$
Idem	1. $y_{k,0} = x_{k,0}(T_0)\, x_{k,0}$ 2. $y_{k,0} = x_{k,0} = x_{k,1}$ $k = 1, \ldots, n$	Idem	$y_{k,D} = y_{k,N} = x_{k,N+1}$ $k = 1, \ldots, n$

des cas semblables, on peut représenter les données d'équilibre sous la forme d'une dépendance fonctionnelle de la composition du mélange, ce qu'il est facile de faire quand on dispose des données expérimentales correspondantes.

Un des critères qui autorisent à séparer nettement en deux groupes l'ensemble des modèles mathématiques utilisés dans les processus de rectification est la prise en considération des bilans thermiques aux échelons de séparation. Selon ce critère, tous les modèles se subdivisent en modèles où les courants de vapeur et de liquide ont des valeurs constantes suivant la hauteur de la colonne (cf. tableau III-2, modèles 1, 3, 4) et en modèles où l'on tient compte de la variation des courants, laquelle est conditionnée par la façon dont l'enthalpie dépend de la composition du mélange de séparation. Le premier groupe de modèles peut être employé — et est dans l'ensemble employé — pour simuler le processus de séparation de mélanges dont les composants ont des chaleurs d'évaporation, et donc des températures d'ébullition, qui diffèrent peu les unes des autres. L'autre groupe de modèles s'utilise dans les cas où cette différence ne peut être négligée, c'est-à-dire où l'on simule la séparation de mélanges dont l'ébullition intéresse un large intervalle de température. Le fait de ne pas prendre en considération la variation des valeurs des courants de vapeur et de liquide avec la hauteur de la colonne peut conduire dans certains cas à des erreurs considérables lors des calculs relatifs au pouvoir séparateur de la colonne.

Lorsqu'on utilise les méthodes de calcul par plateaux théoriques, il n'est pas difficile, en principe, de tenir compte des variations avec les échelons de séparation des valeurs des courants de vapeur et de liquide ; alors, en effet, les compositions sont déterminées sans ambiguïté par les conditions d'équilibre et le déroulement du processus en régime de production. Il en va autrement lorsque la séparation est calculée en se servant d'un mécanisme d'échange de masse par diffusion. Si, pour la séparation de mélanges à domaine restreint d'ébullition, l'on peut admettre l'existence d'un transfert de masse équimolaire entre liquide et vapeur; pour la séparation de composants à chaleurs d'évaporation nettement différentes, par contre, il faut tenir compte de ce que le transfert de masse n'est pas équimolaire, d'où un calcul bien plus complexe de la composition aux échelons de séparation.

Un important paramètre, qui détermine le fonctionnement des colonnes de rectification dans le domaine des charges limites, est constitué par l'entraînement hors des plateaux du liquide par la vapeur. La caractéristique quantitative de ce phénomène se présente sous la forme de fonctions puissance de la vitesse de la vapeur. En règle générale, l'exposant de ces fonctions est supérieur à trois.

Il faut aussi noter que dans les calculs de séparation des mélanges à large domaine d'ébullition, ne pas prendre en considération les phénomènes d'entraînement peut conduire à des erreurs très notables sur le choix de l'agencement de l'appareillage, dans la mesure où

c'est justement dans de tels cas qu'on observe une variation importante de la vitesse de la vapeur avec la hauteur de l'appareil. Dans ces conditions, une variation encore plus forte de la valeur de l'entraînement avec la hauteur de l'appareil peut réduire fortement le pouvoir séparateur des différents secteurs de la colonne.

On a considéré ci-dessus les questions fondamentales concernant la simulation de la colonne proprement dite. Mais pour simuler le processus de séparation dans son ensemble, le modèle mathématique doit comporter aussi des équations décrivant le fonctionnement de la bouilloire et du déflegmateur.

Les types existants de bouilleurs de colonne peuvent en gros être classés en trois catégories. On [a tout d'abord les bouilleurs à évaporation partielle, dans lesquels l'échauffement est réalisé par rapport de chaleur à travers des réchauffeurs spéciaux. Une autre catégorie est représentée par les bouilleurs à évaporation totale, où une certaine partie du liquide de la bouilloire, prélevée en permanence sur le courant général, est évaporée de façon pratiquement intégrale. Une dernière catégorie, enfin, est constituée par les bouilleurs à échauffement et amenée de vapeur vive. Les bouilleurs de la première catégorie peuvent être considérés comme un échelon de séparation théorique, alors que la dernière catégorie est équivalente à un plateau dont le rendement de séparation est inférieur à un par suite du faux-bond d'une partie de la vapeur. La description hydrodynamique rigoureuse des bouilleurs des première et dernière catégories forme un problème assez complexe ; c'est pourquoi, lors d'une simulation mathématique, on fait pratiquement dans tous les cas l'hypothèse que dans ces bouilleurs a lieu un mélange idéal.

Deux types de construction sont représentatifs des déflegmateurs de colonne : le condensateur complet et le déflegmateur partiel. Dans le premier cas, la description mathématique du déflegmateur est caractérisée par des compositions égales pour la vapeur sortant de la colonne et le liquide entrant en aspersion. Par ailleurs, lorsque le flegme est amené avec une température inférieure au point d'ébullition, il faut donner en plus son enthalpie.

Le déflegmateur partiel, généralement parlant, doit être considéré comme un appareil d'échange de masse dans lequel se produit une séparation complémentaire au sein du contre-courant, avec condensation continue d'une partie de la phase vapeur. Aucun exemple d'un tel mode de description mathématique du déflegmateur n'a encore été décrit dans les ouvrages scientifiques. On utilise comme caractéristique de séparation du déflegmateur, dans la pratique, son rendement de séparation, de la même façon que lorsqu'on se donne le rendement d'un plateau. Cette méthode est naturellement une approche très grossière de la réalité, puisqu'il n'est pas alors possible, par exemple, de simuler des déflegmateurs partiels dont le rendement de séparation soit supérieur à 1, et puisque surgissent, en outre, certaines difficultés dans la prise en considération de l'influence des paramètres du régime sur le pouvoir séparateur de déflegmateur.

Lors de la résolution des problèmes de commande, les caractéristiques dynamiques du processus jouent un rôle déterminant dans le choix du système de régulation. Pour estimer les qualités dynamiques d'un tel système, il n'est possible d'employer que les modèles de processus instationnaires.

Algorithmes de simulation. Une fois adoptée une certaine description mathématique, le processus de simulation, ainsi qu'on l'a déjà noté, consiste à résoudre le système d'équations du modèle mathématique pour un ensemble donné de conditions extérieures. On prend généralement pour conditions extérieures :

a) l'alimentation de la colonne avec prise en considération des caractéristiques quantitatives et qualitatives ;

b) la quantité de chaleur apportée au bouilleur de la colonne ;

c) la quantité de chaleur emportée hors du déflegmateur.

Cette dernière condition est souvent remplacée par la donnée des caractéristiques du flegme présenté à l'aspersion, dans la mesure où l'on parvient ainsi à éviter un examen du fonctionnement du déflegmateur.

Dans le groupe fondamental de conditions extérieures qui vient d'être indiqué, certaines conditions peuvent être liées entre elles ou avec les paramètres intérieurs du processus par des relations complémentaires, que l'on inclut dans le système d'équations du modèle lorsqu'on l'utilise pour l'élaboration de systèmes de régulation.

Le calcul du régime d'une colonne pour un ensemble donné de conditions extérieures est formellement un problème mathématique de résolution d'un système d'équations non linéaires d'ordre élevé. On connaît en analyse numérique des méthodes directes de résolution de ce problème ; mais elles entraînent des calculs volumineux qui sont seulement à la portée des calculateurs de grande puissance. C'est pourquoi l'on emploie habituellement des méthodes qui mettent à profit les particularités de structure du système d'équations de la description mathématique.

Dans la mise au point de l'algorithme de résolution des systèmes d'équations du modèle mathématique, le fait de tenir compte ou non des bilans thermiques des courants suivant les plateaux de la colonne est primordial. Quand on ne considère pas les bilans thermiques, la non-linéarité du système d'équations du modèle provient pour l'essentiel des expressions destinées au calcul de la séparation à chaque échelon. Dans ce cas, les bilans de matière sont représentés par des équations linéaires relativement aux compositions inconnues :

$$L\,(x_{i+1,\,k} - x_{i,\,k}) = V\,(y_{i,\,k} - y_{i-1,\,k}). \qquad \text{(III,49)}$$

L'introduction dans le modèle mathématique des bilans thermiques aux échelons de séparation a pour conséquence que dans les équations (III,49) les courants de liquide et de gaz ne peuvent plus être considérés comme des grandeurs connues et données. Leurs va-

leurs sont liées aux enthalpies du liquide et de la vapeur. Les équations (III,49) deviennent donc essentiellement non linéaires :

$$L_{i+1}x_{i+1,\,k} - L_i x_{i,\,k} = V_{i,\,k}y_{i,\,k} - V_{i-1}\,y_{i-1,\,k}. \qquad \text{(III,50)}$$

Parmi les méthodes de résolution des systèmes d'équations des modèles mathématiques qui prennent en considération les bilans thermiques aux échelons de séparation, la méthode la plus répandue est celle qui consiste à préciser à tour de rôle les valeurs des courants de matière et des compositions. On calcule d'abord les valeurs des compositions sur tous les échelons de séparation d'après les valeurs approchées prises par les courants. Ensuite, on fait une correction sur les courants de vapeur et de liquide initialement adoptés, après quoi l'on effectue de nouveau le calcul des compositions et ainsi de suite.

De la sorte, on résout à l'étape du calcul des compositions le système d'équations du modèle (bilans thermiques exclus) pour des valeurs connues des courants dans la colonne. De ce fait, l'algorithme de résolution des systèmes d'équations d'un modèle mathématique, lorsqu'il est construit en tenant compte des bilans thermiques dans la colonne, peut être considéré comme la réunion de deux algorithmes, dont l'un assure le calcul des compositions suivant les échelons de séparation tandis que l'autre effectue la correction des valeurs des courants de vapeur et de liquide dans la colonne. Une telle méthode permet d'éviter dans une large mesure la résolution des systèmes d'équations non linéaires et les difficultés qui lui sont liées ; à chaque étape du calcul, en effet, une grande partie des équations se trouvent être linéaires.

Pour réaliser l'algorithme de calcul des compositions avec des valeurs données des courants de vapeur et de liquide, on emploie différents procédés, qui sont le plus souvent fondés sur les propriétés concrètes du système d'équations décrivant la répartition des compositions suivant les échelons de séparation.

L'un de ces procédés est la méthode bien connue du calcul de plateau en plateau. Le défaut d'une telle méthode réside dans la possibilité d'apparition d'une instabilité dans le schéma de calcul, laquelle se manifeste notamment lors des calculs de séparation de composants dont les volatilités diffèrent fortement. Afin d'éliminer ce défaut, diverses variantes de cette méthode ont été proposées, qui consistent dans leur majorité à utiliser des sens différents pour le calcul. Par exemple, on propose de faire le calcul dans le sens bouilloire-déflegmateur pour les composants lourds et dans le sens déflegmateur-bouilloire pour les composants légers. On utilise aussi la méthode de calcul avec rencontre, selon laquelle le secteur d'évaporation de la colonne est calculé dans le sens bouilloire-section de l'alimentation, et le secteur de liquéfaction, depuis le déflegmateur jusqu'à la section de l'alimentation également. Les discordances entre les

résultats obtenus à la section de l'alimentation servent de critère pour corriger la composition des produits finaux.

Si, en utilisant un modèle mathématique fondé sur les plateaux théoriques, on suppose que la composition de la vapeur équilibre sur un plateau celle du liquide, le système d'équations de bilan (III,49) devient, pour des valeurs données de la température suivant les plateaux, un système linéaire par rapport aux valeurs des compositions. Dans ce cas, pour calculer les compositions selon les échelons de séparation, il est possible d'appliquer les méthodes matricielles de résolution des systèmes d'équations linéaires, en faisant ensuite une correction sur la distribution des températures.

Pour une simulation de processus de rectification où l'on se sert d'un mécanisme de transfert de masse, la seule méthode pratiquement appliquée à l'heure actuelle est celle du calcul plateau par plateau dans le sens bouilloire-déflegmateur sur toute la colonne. Le calcul dans le sens inverse implique la nécessité de résoudre pour chaque plateau un système d'équations transcendantes, comme le montre la structure des équations décrivant l'échange de masse sur un plateau (cf. tableau III-2, modèles 1, 2, 4). Pour garantir la stabilité du schéma de calcul dans une direction, on a élaboré des algorithmes efficaces, qui n'exigent pas d'augmenter de beaucoup la mémoire dans le calculateur et permettent même dans certains cas de réduire la durée totale de la résolution.

Régulation des colonnes de rectification. Le processus de rectification est caractérisé par une série de paramètres indépendants et dépendants. On peut subdiviser les variables indépendantes en deux groupes : variables extérieures et variables intérieures.

Font partie des variables intérieures : la composition du distillat ; celle du produit de la bouilloire ; le rapport de la quantité de liquide évaporée dans la bouilloire au débit du mélange initial ; le rapport de la quantité d'aspersion extérieure à celle du distillat. Si deux des variables sont prises pour indépendantes, les deux autres deviennent dépendantes. Se rapportent également aux variables intérieures : les compositions et les débits de la vapeur et du liquide dans une section quelconque de la colonne, la quantité de distillat et de produit de la bouilloire, la quantité de chaleur prise dans le déflegmateur.

Dans l'écrasante majorité des cas, on demande seulement aux systèmes de contrôle automatique (SCA) du processus de rectification de stabiliser les paramètres qui influent sur le processus de séparation. De tels SCA sont rationnels quand les perturbations et les oscillations dans la qualité du produit sont faibles. Pour des variations importantes de la quantité et de la composition du mélange initial, on ne peut éviter que la composition fixée pour les produits initiaux ne subisse des écarts importants. Plus le nombre de variables indépendantes stabilisées est grand, plus il est simple de réaliser un contrôle stable du fonctionnement de la colonne de

rectification. Stabiliser toutes les variables permettrait, certes, de toujours respecter les bilans de chaleur et de matière assignés à la colonne ; mais une telle stabilisation totale est impossible, en raison des conditions techniques ou économiques de conduite du processus de séparation. Entre autres exemples, il est difficile, en pratique, de stabiliser la composition d'un mélange initial qui provient habituellement de l'opération précédente ; la variation de la composition peut ainsi être à l'origine des principales perturbations du processus. Comme, d'autre part, on s'efforce de présenter le mélange initial à la température de l'alimentation.

Celle-ci doit parvenir à la colonne de rectification avec une vitesse constante. Le contrôle du débit de l'alimentation peut être considéré

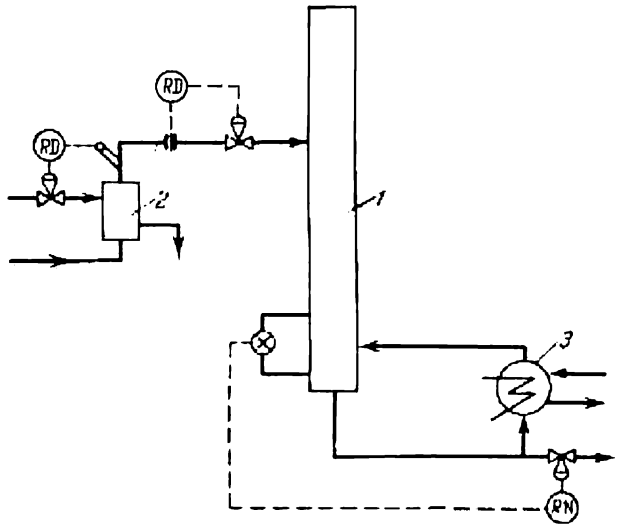


Fig. III-10. Schéma d'un contrôle avec stabilisation de l'alimentation et du niveau du liquide dans la bouilloire:

1 — colonne de rectification; 2 — réchauffeur du mélange initial; 3 — bouilleur; RD — régulateurs de débit; RN — régulateur de niveau

comme une stabilisation des paramètres qui se poursuit indépendamment du processus en cours dans la colonne de rectification. Dans la pratique, un tel contrôle est faisable si l'on dispose d'une capacité d'alimentation pourvue d'un stock suffisant de mélange initial. L'un des schémas possibles de stabilisation du débit d'alimentation est représenté fig. III-10.

La composition et la température d'ébullition des liquides à tous les plateaux de la colonne de rectification sont liées entre elles. Une variation de ces paramètres en un point quelconque s'étend à toute la colonne à l'expiration du temps de retard. C'est pourquoi il est impossible de contrôler ces paramètres indépendamment en plusieurs points de la colonne.

La sortie du produit hors du bouilleur est généralement assurée par un régulateur de niveau. Le niveau du liquide dans la bouilloire ou le bouilleur de la colonne est lié aux autres paramètres à contrôler : température (composition) du liquide et pression dans la colonne. En fonction des propriétés physiques du mélange soumis à séparation, de la constitution de la bouilloire, de sa charge thermique, etc., le degré de corrélation des paramètres à contrôler peut varier dans de larges

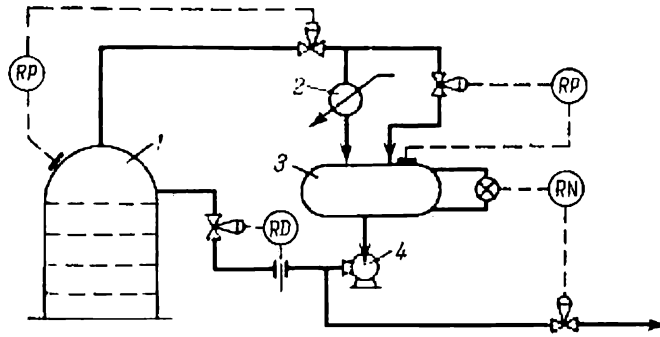


Fig. III-11. Contrôle de la pression séparément dans la colonne et dans la capacité à flegme :

1 — colonne ; 2 — déflegmateur ; 3 — capacité à flegme ; 4 — pompe ; RP — régulateurs de pression ; RN — régulateur de niveau ; RD — régulateur de débit

limites. Si ce degré est faible, le schéma de stabilisation du niveau (III-10) peut être appliqué avec succès.

La stabilisation du débit de la vapeur de chauffage n'est à recommander que si le mélange initial est de composition constante. Sinon, pour une arrivée constante de vapeur dans le bouilleur, on a fatalement dans celui-ci d'importantes oscillations de la composition du produit, ce qui est inadmissible. L'alimentation doit alors se faire aussi en quantité constante. Quand la composition du mélange initial ne varie pas, alors, pour une arrivée de vapeur invariable, une réduction de la quantité de mélange initial peut s'accompagner d'une élévation de la température dans la colonne et d'une diminution du degré de pureté du distillat. Quand la quantité de mélange initial augmente, le composant à bas point d'ébullition tombe dans le produit de la bouilloire.

Le distillat est pris habituellement dans une capacité à flegme, dans laquelle les oscillations du niveau n'influent pratiquement pas sur le processus qui a lieu dans la colonne. Pour un tel schéma, le contrôle du niveau dans la capacité à flegme peut être considéré comme un problème à part, non lié au processus fondamental.

Le bon fonctionnement de la colonne de rectification dépend de la qualité du contrôle de la pression dans la colonne. La pression joue un rôle particulièrement important dans la séparation de composants voisins par leurs propriétés physico-chimiques.

La fig. III-11 représente une version du contrôle de la pression séparément dans la colonne et la capacité à flegme. Ce schéma permet au condensateur-réfrigérateur de fonctionner dans des conditions invariables et assure une arrivée régulière du produit condensé dans la capacité à flegme.

Systèmes de contrôle automatique fondés sur la constance des proportions entre les courants. Dans le contrôle de la qualité des produits finaux, les perturbations les plus importantes proviennent du débit et de la composition de l'alimentation. Il s'ensuit du bilan matériel total de la colonne que lorsque les caractéristiques de l'alimentation varient, un seul des courants porteurs de produit a un débit qui peut être fixé de façon indépendante. Le débit de l'autre produit est déterminé par celui de l'alimentation et constitue une variable dépendante. De la sorte, on peut choisir le débit soit du distillat, soit du produit de la bouilloire en tant que courant sur lequel agira, directement ou non, le système de contrôle. Toutefois, pour assurer l'invariabilité du pouvoir séparateur de la colonne, il est nécessaire de maintenir constant le rapport du distillat à la charge en vapeur.

Lorsque la pression est constante dans la colonne, il existe essentiellement deux procédés de réalisation d'un système de contrôle fondé sur la constance des proportions entre les courants :

1. Un contrôle qui garde constante la proportion entre la quantité de distillat et celle de la vapeur de chauffage arrivant dans la bouilloire de la colonne (fig. III-12). Le régulateur de niveau RN maintient le niveau du produit de la bouilloire et en régularise le débit. Le régulateur RP des proportions entre les courants contrôle la quantité de vapeur de chauffage amenée dans la bouilloire, de façon telle que le rapport des deux courants soit constant. Le courant du flegme est contrôlé à son tour par un régulateur de température RT, en fonction de la température dans la partie supérieure de la colonne.

2. Un contrôle qui garde constant l'indice de flegme (fig. III-13). Le régulateur RN maintient la constance du niveau du produit de la bouilloire, et le régulateur RP des proportions, celle de l'indice de flegme. La quantité de vapeur arrivant dans la bouilloire de la colonne est contrôlée par un régulateur de débit RD, en fonction de la température dans la partie inférieure de la colonne.

Les schémas qui viennent d'être examinés sont simples à réaliser ; ils sont utilisables essentiellement pour la rectification binaire. En cas de rectification à plusieurs composants, une condition nécessaire pour qu'ils puissent être appliqués est que la température au point de prélèvement de l'impulsion soit en correspondance univoque avec la composition du mélange.

La plupart du temps, la première variante (cf. fig. III-12) s'emploie pour réguler le fonctionnement de la colonne dans les cas où les conditions exigées sur la qualité du produit de la bouilloire sont plus rigoureuses, et la deuxième variante (cf. fig. III-13), pour la sélection d'un distillat de haute qualité.

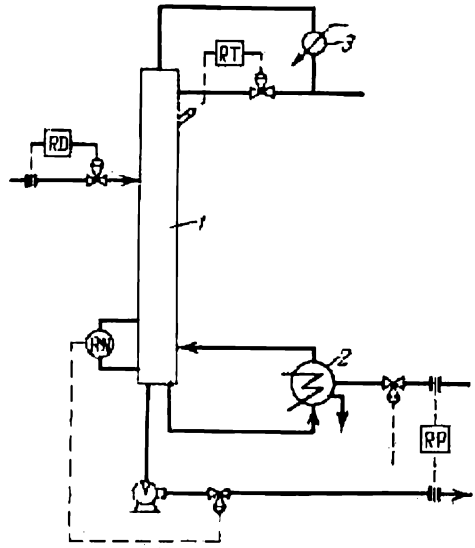


Fig. III-12. Contrôle suivant la proportion entre le distillat et la vapeur de chauffage :

1 — colonne; 2 — bouilleur; 3 — déflegmateur; 4 — pompe du liquide de la bouilloire

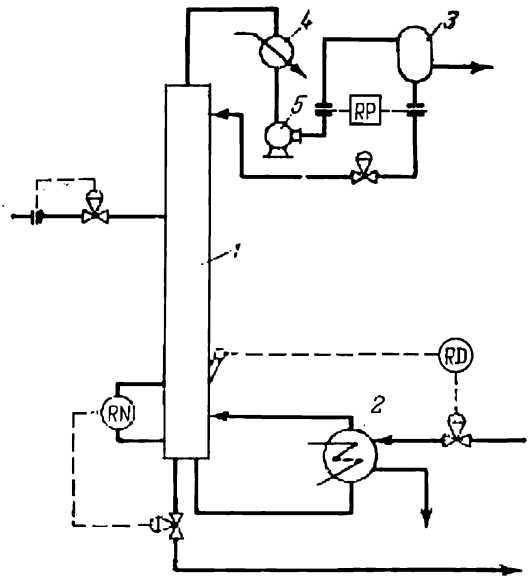


Fig. III-13. Contrôle à indice de flegme constant :

1 — colonne; 2 — bouilleur; 3 — capacité à flegme; 4 — déflegmateur; 5 — pompe

Les schémas de contrôle avec constance de la proportion entre les courants ont les défauts suivants:

1. Possibilité d'une augmentation excessive de l'indice de flegme (ou d'une diminution excessive de la quantité de distillat à sélectionner), ce qui abaisse le rendement de la colonne, ou au contraire diminution excessive de l'indice de flegme (ou augmentation excessive du distillat à sélectionner), ce qui abaisse le pouvoir séparateur de la colonne. L'un des moyens d'éviter une baisse du pouvoir séparateur de la colonne consiste à choisir la proportion entre quantité de vapeur de chauffage et produit de la bouilloire (ou indice de flegme) en faisant attention à ce que le pouvoir séparateur reste au niveau nécessaire même pour les caractéristiques les plus défavorables de l'alimentation initiale. Mais alors, la colonne fonctionnera d'une manière peu économique pour des valeurs moyennes des paramètres. Il faut donc trouver une solution de compromis entre les exigences de l'économie et celles de la fiabilité du fonctionnement.

2. Complexité dans le choix du plateau d'où doit être prélevée l'impulsion de contrôle de la quantité de flegme.

Système de contrôle à anticipation. Quand l'alimentation voit sa composition et sa quantité varier, deux versions sont possibles pour la réalisation d'un système de contrôle à anticipation: un contrôle de la quantité de distillat et un contrôle de la quantité de chaleur apportée à la bouilloire de la colonne. Selon les exigences émises envers les produits de séparation, ces deux schémas peuvent être ou non utilisés conjointement.

Le système de contrôle à anticipation consiste à résoudre continûment l'équation de bilan matériel au cours du fonctionnement de la colonne de rectification:

$$P = F\frac{x_F - x_W}{y_V - y_W},$$

où P est la quantité de distillat; F, la quantité de mélange initial; y_V, la teneur en vapeur du distillat; x_W, la composition du liquide de la bouilloire.

Outre les capteurs et les éléments d'exécution, le SCA comprend des blocs de calcul assurant à chaque instant le calcul des actions de régulation. Les relations utilisées dans ces blocs sont déterminées à l'avance à la suite d'une analyse des caractéristiques de l'objet du contrôle.

Le système de régulation, qui maintient les produits de séparation supérieur et inférieur à la qualité voulue (fig. III-14), se compose de deux circuits. Le premier d'entre eux est destiné à conserver une proportion donnée entre les quantités de distillat et d'alimentation et pourvoit à ce que le prélèvement du produit supérieur soit conforme à l'équation de bilan matériel. Lorsque le pouvoir séparateur de la colonne est constant, le débit du distillat est directement proportionnel au titre de composants tirés de l'alimentation. Comme le titre des composants facilement volatiles y dépend de sa quantité

et de sa composition, on établit sur la ligne d'alimentation, à côté d'un capteur de débit, un analyseur de qualité. Les résultats des mesures faites par de tels capteurs sont utilisés dans le bloc arithmétique pour calculer la proportion à respecter pour les courants [extraction de racine ($\sqrt{}$) et élévation au carré (V^2)].

Le deuxième circuit est destiné à maintenir une proportion constante entre le débit de l'alimentation et la quantité de chaleur apportée à la bouilloire de la colonne. Les éléments d'exécution sont dans les deux cas les régulateurs de débit RD.

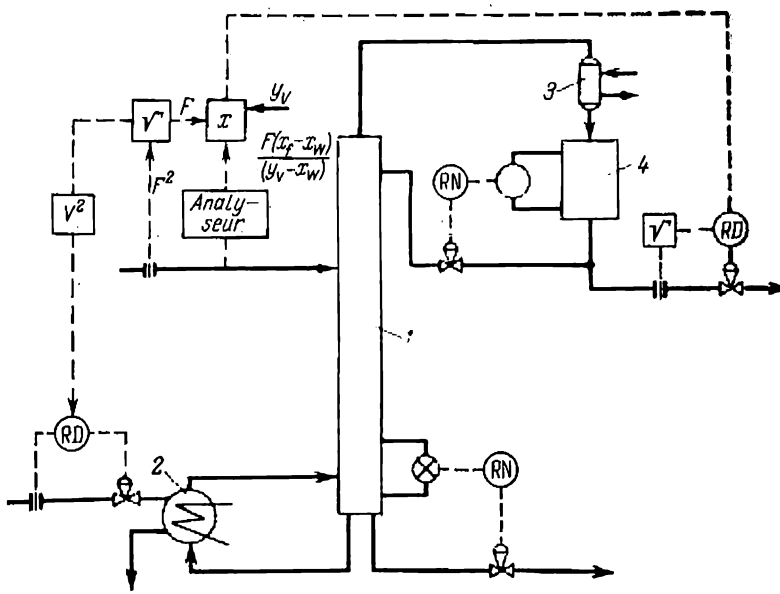


Fig. III-14. Système de contrôle à anticipation
1 — colonne; 2 — bouilleur; 3 — déflegmateur; 4 — capacité à flegme

Lors du contrôle de la qualité des produits supérieur et inférieur, la constance du pouvoir séparateur de la colonne peut être assurée en maintenant une proportion donnée entre la quantité de vapeur et la quantité l'alimentation. La quantité de produit supérieur n'est alors corrigée que lorsque la composition de l'alimentation varie.

Un changement dans la composition de l'alimentation s'accompagne d'une variation de son enthalpie. On peut donc utiliser aussi un système à anticipation pour effectuer un contrôle suivant l'enthalpie de l'alimentation. Une variation de cette enthalpie entraîne une redistribution des produits de séparation entre le distillat et le résidu de la bouilloire. Dans ce cas, le système de contrôle peut être élaboré de telle façon que la quantité de vapeur contenue dans la partie supérieure de la colonne reste constante (de même, par conséquent,

que la composition du distillat) et que la quantité de produit de la boulloire varie.

Les systèmes de contrôle à anticipation comportent toujours un plus grand nombre d'instruments que les schémas à action en retour. Un SCA à anticipation a les avantages suivants: augmentation de la sortie de produit grâce à une diminution des coefficients de débit, baisse des dépenses en énergie, réduction de la capacité des réservoirs intermédiaires.

Extraction liquide dans les colonnes de remplissage

Le type du modèle mathématique d'extracteur à liquide est établi d'après la structure interne des courants correspondant à un régime hydrodynamique donné. Ce modèle définit les paramètres fondamentaux du processus dont le sens et les vitesses des courants dans la colonne, la capacité de rétention et la vitesse d'échange de masse à travers l'interface.

Les limites suivantes déterminent l'existence de différents régimes hydrodynamiques; $w_d/w_c < 0{,}15$: domaine de mouvement libre des gouttes; $w_d/w_c \approx 0{,}15$ à 1: domaine de mouvement contraint des gouttes; w_d est ici la vitesse de la phase dispersée, w_c la vitesse d'engorgement.

L'équation de la vitesse w_c (phase continue) au point d'engorgement est [5]

$$\log\left[\frac{w_c^2 a \gamma_c}{g F_c^3 \Delta\gamma}\,\mu_c^{0,16}\left(\frac{\sigma_{cd}}{\sigma_{cb}-\sigma_{db}}\right)^{0,2}\right]=$$

$$=-0{,}474-1{,}75\left(\frac{V_d}{V_c}\right)^{1/4}\left(\frac{\gamma_c}{\gamma_d}\right)^{1/8}, \qquad \text{(III,51)}$$

où a est la surface spécifique de remplissage; F_c, le volume libre de remplissage; γ_c, γ_d, les poids spécifiques des phases continue et dispersée; μ_c, la viscosité de la phase continue; V_c, V_d, les vitesses volumiques des phases continue et dispersée; σ_{cd}, la tension interphase; σ_{cb}, σ_{db}, les tensions superficielles des liquides.

Les vitesses linéaires des phases sont calculées selon la relation

$$w_d = w_c\left(\frac{V_d}{V_c}\right). \qquad \text{(III,52)}$$

La capacité de rétention de la colonne par rapport à la phase dispersée h_d peut se calculer approximativement pour différentes phases, d'après la formule

$$\frac{V_d}{h_d}+\frac{V_c}{1-h_d}=F_c V_0(1-h_d), \qquad \text{(III,53)}$$

où V_0 est la vitesse de remontée des gouttes de la phase dispersée à l'intérieur du remplissage pour une phase continue immobile, lorsque $V_c = 0$ et $V_d \to 0$ (la valeur de V_0 est déterminée expérimentalement).

Modèle de déplacement idéal. On a pour ce modèle:

$$w_c \frac{\partial c_c}{\partial l} - (K_V)_c (c_c - c_c^*) = 0,$$
$$w_d \frac{\partial c_d}{\partial l} + (K_V)_d (c_d^* - c_d) = 0. \qquad \text{(III,54)}$$

Modèle à diffusion. On a pour ce modèle:

$$D_c \frac{\partial^2 c_c}{\partial l^2} - w_c \frac{\partial c_c}{\partial l} - (K_V)_c (c_c - c_c^*) = 0,$$
$$D_d \frac{\partial^2 c_d}{\partial l^2} + w_d \frac{\partial c_d}{\partial l} + (K_V)_d (c_d^* - c_d) = 0. \qquad \text{(III,55)}$$

En vue des calculs, on suppose que le coefficient de transfert ne varie pas avec la hauteur de la colonne et que les vitesses linéaires w_d et w_c des courants et les coefficients de mélange longitudinal ne varient pas avec la hauteur et la section de l'appareil.

Les systèmes d'équations (III,54) et (III,55) sont résolus sur calculateur après qu'on y ait déterminé expérimentalement les coefficients de transfert de masse $(K_V)_c$ et $(K_V)_d$, les coefficients de mélange longitudinal D_c et D_d et les vitesses des courants w_c et w_d.

Ces derniers temps ont été mis au point des modèles plus adéquats de colonnes d'extraction à remplissage: modèle en cellules à mélange en retour [6] et modèle en cellules à zones de stagnation [7].

3. Mélanges en milieu liquide par mélangeurs mécaniques

Un grand nombre de travaux ont été consacrés à des recherches sur le brassage dans les appareils à mélangeurs: ont été étudiées l'influence du nombre de tours, de la configuration et de la répartition des mélangeurs, celle du nombre et du type des cloisons, des propriétés physico-chimiques du milieu, de la situation de l'entrée et de la sortie, celle aussi d'autres facteurs. Néanmoins, il est fréquent que le caractère spécifique de tel ou tel processus de mélange ne permette pas de se servir des recommandations de ces travaux, de sorte que l'on conçoit des appareils aux caractéristiques médiocres et que les processus qui s'y produisent diffèrent notablement des processus idéaux. Il est donc nécessaire de créer un modèle plus général et en même temps facilement adaptable à des conditions concrètes.

Dans un appareil muni d'un mélangeur à palettes, le courant principal est un courant radial qui se sépare en deux courants près de la paroi, les grandeurs de ces courants dépendant de la position du mélangeur; celui-ci divise ainsi l'appareil en une zone supérieure et une zone inférieure, avec des courants de circulation indépendants. En se fondant sur une telle topologie des courants dans l'appareil, on peut formuler un modèle de circulation à structure variable [8], composé de deux circuits qui contiennent chacun un nombre variable de cellules de mélange idéal et qui se

rejoignent dans la zone de mélange, celle-ci constituant une cellule de mélange idéal. Le paramètre du modèle est le cheminement du courant d'entrée, qui coïncide avec les courants de circulation dans l'appareil et est déterminé par la disposition mutuelle de l'entrée et de la sortie. Le volume des zones dépend dans chaque circuit de la position du mélangeur et peut se calculer par les formules suivantes :

pour le volume de la zone située au-dessus du mélangeur,

$$V_a = \frac{\pi D^2}{4}(H-h) - \frac{V_m}{2}; \qquad \text{(III,56)}$$

pour celui de la zone située au-dessous du mélangeur,

$$V_c = \frac{\pi D^2}{4} h - \frac{V_m}{2}, \qquad \text{(III,57)}$$

où H est le niveau du liquide dans l'appareil, h, la distance du fond de l'appareil au mélangeur à palettes, D, le diamètre de l'appareil.

Le volume V_m de la zone de mélange idéal à proximité du mélangeur est déterminé d'après l'équation

$$V_m = \frac{\pi b}{12}(5D^2 + d^2 + Dd), \qquad \text{(III,58)}$$

où d est le diamètre de la circonférence décrite par une palette.

On peut trouver le nombre de cellules dans les zones supérieure et inférieure à partir de la relation

$$\nu = \frac{n_g}{n_p}. \qquad \text{(III,59)}$$

Lorsque la position du mélangeur varie, le modèle va se déformer :

$$\left.\begin{array}{lll} n_a = n_p = 1, & n_c = n_g = \nu & \text{pour } h/H > 0{,}5, \\ n_a = n_c = 1 & & \text{pour } h/H = 0{,}5, \\ n_a = n_g = \nu, & n_c = n_p = 1 & \text{pour } h/H < 0{,}5. \end{array}\right\} \qquad \text{(III,60)}$$

Ici, n_g est le nombre de cellules dans la zone la plus grande; n_p, le nombre de cellules dans la zone la plus petite ; n_a, le nombre de cellules dans la zone supérieure ; n_c, le nombre de cellules dans la zone inférieure. De plus, la zone la plus petite est toujours représentée par une cellule ($n_p = 1$).

Le courant principal q est calculé selon la formule

$$q = q_1 + q_2 = 1{,}535 d^2 b \omega, \qquad \text{(III,61)}$$

où q_1 et q_2 sont respectivement les vitesses volumiques du courant dans les circuits supérieur et inférieur ; b, la largeur d'une palette du mélangeur ; ω, le nombre de tours du mélangeur.

On peut trouver avec un degré de précision suffisant la relation entre les courants dans les circuits supérieur et inférieur en partant de la relation

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{h}{H-h}. \qquad \text{(III,62)}$$

L'entrée et la sortie de l'appareil se présentent sous la forme de raccords de tuyaux situés en des côtés diamétralement opposés de la périphérie de l'appareil (cf. III-15). Dans ces conditions, le cheminement du courant d'entrée dépendra de la disposition mutuelle de l'entrée et de la sortie.

Dans la recherche des modèles, on recourt dans la plupart des cas à la notion de fonction de transfert, qui caractérise le système que l'on a à décrire par le rapport du signal de sortie au signal d'entrée. Mais quand dans un appareil les positions de l'entrée et de la sortie varient, la structure de la fonction de transfert se modifie, et il n'est pratiquement pas possible de discuter le modèle à partir de telles considérations. Pour cette raison, on fait ci-dessous appel à l'appareil mathématique des processus de Markov. Nous examinerons sur l'exemple de système qui va suivre les modalités d'application de ces processus au modèle étudié.

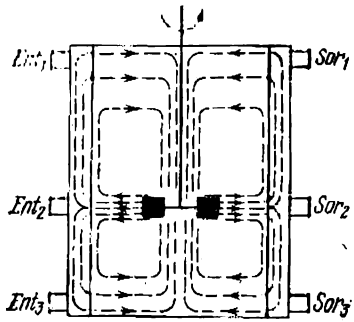


Fig. III-15. Schéma d'un appareil à mélangeur à palettes et structure de ses courants

Supposons que le système comporte $N-1$ cellules de mélange idéal reliées par des courants connus. Nous noterons par l'indice N la sortie du système et désignerons par V_k le volume de la $k^{\text{ème}}$ cellule et par q_{kj} le courant de la $k^{\text{ème}}$ à la $j^{\text{ème}}$ cellule. Ayant marqué une certaine particule du système, nous définissons l'état de celui-ci par le vecteur $E(n)$, où $n = 0, 1, 2, \ldots$; les coordonnées $e_k(n)$ de ce vecteur expriment la probabilité de présence de la particule marquée dans la $k^{\text{ème}}$ cellule après n passages et sont telles que

$$\sum_{k=1}^{N} e_k(n) = 1. \qquad \text{(III,63)}$$

Dans l'intervalle de temps petit $\Delta\tau$, la particule ou bien restera dans une certaine cellule, ou bien passera dans une autre cellule. Nous choisirons $\Delta\tau$ de telle façon que la particule puisse durant cet intervalle passer dans une cellule voisine, mais ne puisse pas la traverser, et que de plus ce passage puisse être considéré comme instantané. Le comportement de la particule dans un tel système sera gouverné par des processus de Markov, ce qui signifie que la probabilité de présence de la particule dans la $k^{\text{ème}}$ cellule après $n+1$ passages sera déterminée uniquement par sa probabilité de présence dans la $j^{\text{ème}}$ cellule après n passages et par sa probabilité de passage p_{jk} de la $j^{\text{ème}}$ à la $k^{\text{ème}}$ cellule. On peut donc écrire:

$$e_k(n+1) = \sum_{j=1}^{N} e_j(n)\, p_{jk}. \qquad \text{(III,64)}$$

Les probabilités p_{jk} peuvent être disposées en une matrice des probabilités de passage :

$$P = \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13}, & \ldots, & p_{1N} \\ p_{21} & p_{22} & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & p_{NN} \end{vmatrix}. \qquad \text{(III,65)}$$

Jointe à la distribution initiale $E(0)$, cette matrice, appelée stochastique, détermine entièrement l'état du système après n passages ; cet état peut être trouvé d'après les formules

$$\left.\begin{aligned} E(1) &= E(0)\,P \\ E(2) &= E(1)\,P \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E(n+1) &= E(n)\,P \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(III,66)}$$

où $E(0)$, $E(1)$, $E(2)$, . . ., $E(n)$ représentent les états du système à l'expiration de l'intervalle de temps 0, $\Delta\tau$, $2\Delta\tau$, . . ., $n\Delta\tau$.

Comme une particule sortie du système ne peut revenir en arrière, on a également :

$$p_{NN} = 1, \quad p_{Nk} = 0 \quad (\text{pour } k \neq N). \qquad \text{(III,67)}$$

Ainsi, le problème posé est typiquement un problème de processus de Markov, pour une « errance aléatoire avec écran absorbant ». Dans le cas considéré, l'écran absorbant est la sortie N du système.

Les éléments p_{kk} de la matrice stochastique P sont égaux à la probabilité pour que dans le temps $\Delta\tau$ la particule ne quitte pas la $k^{\text{ème}}$ cellule. Si l'on suppose alors que la loi de distribution des probabilités a pour chaque cellule un caractère exponentiel, on peut écrire

$$p_{kk} = \exp\left(-\frac{\sum\limits_{\substack{k=1 \\ j\neq k}}^{N} q_{jk}}{V_k}\Delta\tau\right), \qquad \text{(III,68)}$$

où $k = 1, 2, \ldots, N-1$.

Les autres éléments de la matrice sont calculés par l'équation

$$p_{kj} = \frac{q_{kj}}{\sum\limits_{\substack{k=1 \\ j\neq k}}^{N} q_{jk}}\left[1 - \exp\left(-\frac{\sum\limits_{\substack{k=1 \\ j\neq k}}^{N} q_{jk}}{V_k}\Delta\tau\right)\right], \qquad \text{(III,69)}$$

où $k = 1, 2, \ldots, N$; $j = 1, 2, \ldots, N-1$.

On constate aisément que la somme des éléments de chaque ligne est égale à un:

$$\sum_{k=1}^{N} p_{jk} = 1, \qquad \text{(III,70)}$$

où $j = 1, 2, \ldots, N$.

Le vecteur $E(0)$ des probabilités de l'état initial est déterminé par le courant d'entrée, et ses coordonnées sont égales aux probabilités de présence de la particule marquée dans chacune des cellules à l'instant $\tau = 0$.

En appliquant n fois de suite la formule (III,67), nous trouverons l'état du système à un instant τ quelconque. Le vecteur $E(n)$ décrit la distribution du temps de séjour de la particule dans le système. Une coordonnée $e_k(n)$ de ce vecteur caractérise la distribution du temps de séjour de la particule dans la $k^{\text{ème}}$ cellule; $e_k(n)\,\Delta\tau$ est la probabilité pour que la particule se trouve dans la $k^{\text{ème}}$ cellule au cours de la période comprise entre $(n-1)\,\Delta\tau$ et $n\Delta\tau$ et apparaît donc comme la réponse de la $k^{\text{ème}}$ cellule à une perturbation en impulsion. La coordonnée $e_{N-1}(n)$ détermine la distribution du temps de séjour pour tout le système; la coordonnée $e_N(n)$ correspond à la probabilité pour que la particule sorte du système en un temps $n\Delta\tau$ et constitue l'estimation intégrale de la distribution du temps de séjour, ou encore la réponse du système à une perturbation en échelon:

$$e_N(n) = \sum_{n=0}^{\infty} e_{N-1}(n)\,\Delta\tau. \qquad \text{(III,71)}$$

Ainsi, il est possible de trouver les deux caractéristiques fondamentales du processus: densité de la distribution du temps de séjour, ou C-courbe, et estimation intégrale de cette distribution, ou F-courbe. D'après ces caractéristiques, on peut déterminer le temps moyen de séjour de la particule dans le système et la variance de la distribution (moments du premier et second ordres):

$$\tau_n = M_1 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e_{N-1}(n)\, n}{\sum_{n=1}^{\infty} e_{N-1}(n)}\,\Delta\tau = \sum_{n=1}^{\infty} [1 - e_N(n)]\,\Delta\tau, \qquad \text{(III,72)}$$

$$\sigma^2 = M_2 = \sum_{n=1}^{\infty} (n\Delta\tau - M_1)^2\, e_{N-1}(n) =$$

$$= 2\sum_{n=1}^{\infty} [1 - e_N(n)]\, n\Delta\tau - \Big\{\sum_{n=1}^{\infty} [1 - e_N(n)]\,\Delta\tau\Big\}^2, \qquad \text{(III,73)}$$

ainsi que la fonction d'intensité λ, qui est caractéristique des processus de mélange non idéaux:

$$\lambda(n) = \frac{e_{N-1}(n)}{1 - e_N(n)}. \qquad \text{(III,74)}$$

Examinons un exemple de composition de la matrice des probabilités de passage et de la matrice de l'état initial, dans le cas où $h/H = 0{,}8$ et où le cheminement du courant d'entrée est déterminé par les raccords ent_1 — sor_3 indiqués sur la fig. III-15.

On trouve par la formule (III,58) la zone de mélange idéal à proximité du mélangeur, puis, par les formules (III,56) et (III,57), le volume des zones supérieure et inférieure. Le rapport du volume le plus grand (inférieur) au volume le plus petit (supérieur) est approximativement

$$\nu \approx \frac{h/H}{1-h/H} = 4.$$

On tire de là, d'après la relation (III,60) : $n_a = 1$; $n_c = 4$ (fig. III-16). Pendant le temps $\Delta\tau$, la particule marquée peut ou bien rester dans la cellule 1, ou bien passer dans la cellule 2. Les probabilités de ces événements sont respectivement égales à

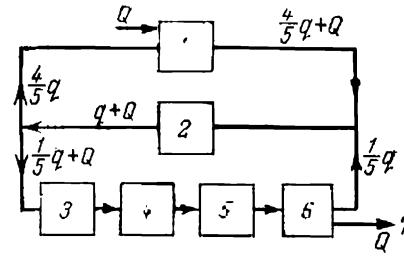


Fig. III-16. Modèle de circulation à deux circuits pour un appareil à mélangeur dans le cas $h/H = 0{,}8$ et ent_1— sor_3

$$p_{11} = \exp\left(-\frac{q_1+Q}{V_a}\Delta\tau\right),$$

$$p_{12} = \left[1-\exp\left(-\frac{q_1+Q}{V_a}\Delta\tau\right)\right],$$

où Q est la vitesse volumique du courant à travers l'appareil.

Dans le cas présent, la probabilité de passer dans d'autres cellules est nulle. Ensuite, la particule marquée peut ou bien rester dans la cellule 2, ou bien passer dans les cellules 1 ou 3. Les probabilités des événements correspondants peuvent être calculées d'après les relations

$$p_{22} = \exp\left(-\frac{q+Q}{V_c}\Delta\tau\right),$$

$$p_{21} = \frac{q_1}{q+Q}\left[1-\exp\left(-\frac{q+Q}{V}\Delta\tau\right)\right],$$

$$p_{23} = \frac{q_2+Q}{q+Q}\left[1-\exp\left(-\frac{q+Q}{V}\Delta\tau\right)\right].$$

On peut suivre d'une manière analogue le cheminement ultérieur de la particule marquée. Soit $V_a = 0{,}1\ V$, où V est le volume du liquide dans l'appareil. En portant dans les équations (III,56) et (III,57) les valeurs de h/H et V_m, nous trouverons $V_a = 0{,}18\ V$ et $V_c = 0{,}72\ V$, et nous déterminerons d'après les équations (III,61) et (III,62) les courants dans les circuits supérieur et inférieur ($q_1 = 0{,}8\ q$ et $q_2 = 0{,}2\ q$) ; les probabilités de passage auront alors pour expressions

$$p_{11} = \exp\left(-\frac{0{,}8q/Q+1}{0{,}18}\Delta T\right),$$

$$p_{21} = \frac{0{,}8q/Q}{q/Q+1}\{1-\exp[-10(q/Q+1)\Delta T]\}, \text{ etc.},$$

où

$$\Delta T = \Delta\tau\frac{Q}{V}$$

On peut ainsi écrire la matrice des probabilités de passage

$$
P=\begin{bmatrix}
\exp x & (1-\exp x) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\left[\frac{0{,}8q/Q}{q/Q+1}(1-\exp y)\right] & \exp y\left[\frac{0{,}2q/Q+1}{q/Q+1}(1-\exp y\right] & & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \exp z\,(1-\exp z) & & & & \\
0 & 0 & & \exp z & (1-\exp z) & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \exp z & (1-\exp z) & 0 \\
0 & \left[\frac{q/Q}{q/Q+5}(1-\exp z)\right] & 0 & 0 & 0 & \exp z & \left[\frac{5}{q/Q+5}(1-\exp z)\right] \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
\end{bmatrix}
$$

Ici,

$$x = \left(-\frac{0{,}8q/Q+1}{0{,}18}\,\Delta T\right),$$

$$y = [-10\,(q/Q+1)\,\Delta T],$$

$$z = \left(-\frac{0{,}2q/Q+1}{0{,}18}\,\Delta T\right);$$

q/Q est le rapport du courant de circulation au courant d'entrée.

Le vecteur des probabilités de l'état initial est $E\,(0) = [1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]$; à l'instant $\tau = 0$, en effet, la particule marquée rentre dans la cellule l, et sa probabilité de présence dans les autres cellules est nulle. Connaissant P et $E\,(0)$, on peut déterminer par les équations (III,66) l'état du système à un instant τ quelconque.

Cascade d'agitateurs non idéaux. Modèle stochastique [9]. En se servant du modèle stochastique relatif à un agitateur non idéal, il est possible de représenter une cascade d'agitateurs sous la forme d'une structure topologique complexe unique, laquelle se compose des cellules de tous les agitateurs, réunies aussi bien par les courants

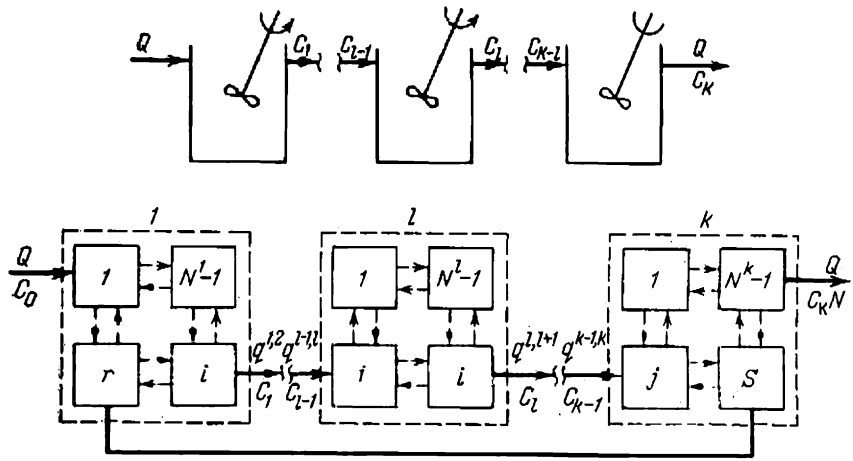


Fig. III-17. Cascade d'agitateurs non idéaux

qui circulent à l'intérieur de chaque agitateur que par ceux qui relient un agitateur à l'autre (fig. III-17). Dans une telle représentation d'une cascade d'agitateurs non idéaux, il est facile de prendre en compte l'influence des courants extérieurs de circulation et de by-pass; ceux-ci figurent dans le modèle sous forme d'éléments supplémentaires de la matrice P.

Désignons par $N - 1$ le nombre de cellules de mélange idéal de tous les agitateurs de la cascade. Si les appareils de cette cascade sont identiques, le nombre de cellules sera

$$N - 1 = (N^l - 1)\,k, \qquad \text{(III,75)}$$

sinon, il sera égal à

$$N-1=\sum_{l=1}^{k}(N^l-1), \qquad \text{(III,76)}$$

où N^l est le nombre de cellules de mélange idéal dans la structure du $l^{\text{ème}}$ agitateur.

En notant par l'indice N la sortie de la cascade, nous obtiendrons un vecteur d'état initial E (0) d'ordre N, dont les coordonnées expriment la répartition du courant d'entrée suivant les appareils et le point d'introduction du courant dans chacun d'eux. En outre, on peut écrire la matrice stochastique P, de dimension (NN), sous la forme

$$P=\begin{vmatrix} p^{1,1} & p^{l,2} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & & p^{l,l} & p^{l,l+1} & \cdots & \cdots \\ & & & p^{l+1,l+1} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ p^{k,1} & \cdots & \cdots & p^{k,k} & p^{k,N} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & 0 & p^{N,N} & \cdots \end{vmatrix} \qquad \text{(III,77)}$$

Ici, chacun des éléments diagonaux de la matrice, du type $p^{l,l}$, représente à son tour une matrice stochastique de la forme (III,65), relative au $l^{\text{ème}}$ appareil ; l'élément $p^{k,N}$ est un vecteur colonne dont le terme générique $p_{iN}^{k,N}$ est la probabilité pour que la particule marquée atteigne la sortie depuis la $i^{\text{ème}}$ cellule ; l'élément $p^{l,l+1}$ est une matrice ayant pour terme générique $p_{ij}^{l,l+1}$, probabilité pour que la particule marquée atteigne la $j^{\text{ème}}$ cellule du $(l+1)^{\text{ème}}$ appareil de la cascade à partir de la $i^{\text{ème}}$ cellule du $l^{\text{ème}}$ appareil ; l'élément $p^{k,1}$ est une matrice ayant pour terme générique $p_{s,r}^{k,1}$, probabilité pour que la particule marquée atteigne la $r^{\text{ème}}$ cellule du premier appareil à partir de la $s^{\text{ème}}$ cellule du dernier appareil ; $p^{k,1}$ représente donc un courant de circulation de la cascade.

L'hypothèse suivant laquelle la particule ne peut atteindre la sortie qu'à partir du dernier appareil entraîne la nullité des éléments de la dernière colonne autres que $p_{i,N}^{k,N}$ et $p^{N,N}$. En même temps, la particule, une fois la sortie atteinte, ne peut plus revenir en arrière dans le système, de sorte que tous les éléments de la dernière ligne de la matrice (III,77) autres que $p^{N,N}$ seront nuls, tandis que $p^{N,N}=1$.

Dans un tel système, le comportement de la particule marquée sera déterminé par la relation de récurrence

$$E(n+1)=E(n)\,p. \qquad \text{(III,78)}$$

Ainsi, l'algorithme de calcul reste le même pour une cascade; seule augmente la dimension de la matrice et, corrélativement, celle du vecteur ligne. Par suite, les expressions données plus haut pour les estimations probabilistes de la distribution du temps de séjour d'une substance dans un seul agitateur restent valables dans le cas d'une cascade.

BIBLIOGRAPHIE

1. Кафаров В., Плютто В., ТОХТ, 1, вып. 5, 689 (1967).
2. Кафаров В., Перов В., Рысин Г., ЖПХ, 43, № 2, 305 (1970).
3. Кафаров В. и др., Лабораторный практикум по курсу « Кибернетика химико-технологических процессов » [Travaux pratiques de laboratoire sur le cours de cybernétique des processus de la technologie chimique], изд. МХТИ, Москва, 1969.
4. Кафаров В., Бояринов А., Ветохин В., ТОХТ, 1, вып. 1, 47 (1967).
5. Кафаров В., Основы массопередачи [Eléments de transfert de masse], изд. « Высшая школа », 1971.
6. Кафаров В., Выгон В., Гордеев Л., ТОХТ, 2, вып. 1, 69 (1968).
7. Кафаров В., Выгон В., Гордеев Л., ТОХТ, 1, вып. 6, 860 (1967).
8. Кафаров В., Клипиницер В., Дудоров А., ТОХТ, 2, вып. 5, 793 (1968).
9. Кафаров В., Клипиницер В., ТОХТ, 2, вып. 6, (1968).

CHAPITRE IV

MODÈLES MATHÉMATIQUES DE RÉACTEURS CHIMIQUES

Les modèles hydrodynamiques examinés auparavant traduisent le caractère de la distribution du temps de séjour dans un réacteur donné pour les particules de courant du mélange réagissant ; ce sont ces modèles qui, joints aux équations de la cinétique chimique, servent à l'élaboration des modèles mathématiques de réacteurs chimiques [1, 2].

1. Notions fondamentales de cinétique chimique

La **vitesse d'une réaction chimique** est la variation (diminution ou augmentation) subie dans l'unité de temps par le nombre de moles de réactifs à la suite de l'interaction chimique, cette variation étant rapportée à l'unité de volume pour des réactions homogènes et à l'unité de surface (de masse) pour des processus hétérogènes.

Selon cette définition, les réactions homogènes ont pour vitesse

$$w_r = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{d\tau} = \frac{\text{nombre de moles de substance obtenue}}{\text{(volume du liquide) (temps)}}. \qquad \text{(IV,1)}$$

D'après cette équation, on aura dans le cas général, en introduisant la concentration c :

$$w_r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(cV)}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{V\,dc + c\,dV}{d\tau} \qquad \text{(IV,2)}$$

ou

$$w_r = \frac{dc}{d\tau} + \frac{c}{V} \cdot \frac{dV}{d\tau}. \qquad \text{(IV,3)}$$

Pour les réactions à volume constant en système fermé, le deuxième terme du second membre de (IV,3) est nul et cette équation se réduit à

$$w_r = \pm \frac{dc}{d\tau}. \qquad \text{(IV,4)}$$

Le signe (+) indique que la substance s'accumule dans la réaction, et le signe (—), que la concentration de la substance s'abaisse.

Pour les réactions hétérogènes, on peut représenter la vitesse du processus par les rapports suivants :

$$w_r = \frac{1}{S} \cdot \frac{dN}{d\tau} = \frac{\text{nombre de moles de substance obtenue}}{\text{(surface) (temps)}}, \quad \text{(IV,5)}$$

$$w_r = \frac{1}{G} \cdot \frac{dN}{d\tau} = \frac{\text{nombre de moles de substance obtenue}}{\text{(masse) (temps)}}. \quad \text{(IV,6)}$$

D'après la loi d'action de masse, la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration existante des substances réagissantes ; ainsi, pour une réaction entre les composants initiaux A et B, nous aurons :

$$w_r = k \cdot c_A c_B, \quad \text{(IV,7)}$$

où k est un coefficient de proportionnalité appelé constante de vitesse de la réaction.

Pour une réaction qui est fonction de la concentration au premier degré, la *constante de vitesse de la réaction* a pour dimension

$$[k] = \left[\frac{w_r}{c}\right] = \left[\frac{\text{moles} \cdot \text{l}}{\text{l} \cdot \text{s} \cdot \text{moles}}\right] = [\text{s}^{-1}].$$

La constante de vitesse caractérise un processus dans lequel l'interaction des molécules a lieu au micro-niveau ; par suite, comme toute caractéristique moléculaire, elle dépend du type des molécules des substances entrant en réaction ainsi que de la température. Pour un type de molécules et une température donnés, k = const.

La variation de la constante de vitesse de la réaction en fonction de la température se représente généralement par la loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad \text{(IV,8)}$$

où k_0 est le facteur de l'exponentielle, fonction du nombre de chocs des molécules réagissantes ; E, l'énergie d'activation en kJ/kmoles (kcal/kmoles) ; R, la constante des gaz en kJ ·kmoles^{-1}·degrés^{-1} ; T, la température absolue en °K. Le paramètre E/RT est sans dimensions.

La molécularité caractérise le nombre des molécules qui participent à la réaction d'après l'équation stœchiométrique. Elle ne peut être exprimée que par des nombres entiers. On distingue ainsi des réactions mono, bi et (rarement) trimoléculaires. La réaction sera élémentaire si elle se déroule en un seul stade et s'il existe une relation entre le rapport stœchiométrique et l'équation de la vitesse ; s'il n'y a pas de relation, la réaction ne sera pas élémentaire.

L'ordre d'une réaction est la somme des exposants désignant les puissances auxquelles sont élevées les concentrations des substances réagissantes. La vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration de un réactif pour une réaction du premier ordre et, pour une réaction du second (troisième) ordre, au produit des concentrations de deux (trois) réactifs.

Il arrive souvent que la molécularité et l'ordre d'une réaction ne coïncident pas, du fait que les réactions se déroulent en stades successifs de vitesses différentes (la réaction a alors un ordre fractionnaire), ou bien parce que les concentrations sont très inégales. Par exemple, une réaction du premier ordre peut être *monomoléculaire* ($A \rightarrow R + S$) ou *bimoléculaire* ($A + B \rightarrow R + S$) ; dans ce dernier cas, un des réactifs, B par exemple, est pris en fort excédent, de sorte que sa concentration reste pratiquement constante au cours de la réaction.

Quand on ne connaît pas le mécanisme d'une réaction entre un grand nombre de composants, la vitesse de celle-ci est souvent approchée par l'équation

$$w_r = kc_A^a c_B^b, \ldots, c_P^p = kc_A^n, \qquad \text{(IV,9)}$$

où $a + b + \ldots + p = n$; a, b, p sont respectivement les ordres de la réaction par rapport aux composants A, B, P ; n est l'ordre total.

L'ordre d'une réaction peut être aussi bien entier que fractionnaire et se trouve généralement par voie expérimentale. La molécularité, comme on l'a déjà dit, reflète le mécanisme de la réaction et n'a d'expression qu'en nombres entiers.

Choix des composants clefs de la réaction. Pour créer le modèle mathématique d'un processus qui s'accompagne d'une réaction chimique, il faut dans le cas général décrire le caractère de la variation de chacun des composants qui participent à la réaction. Le nombre d'équations, pour des réactions complexes, peut alors devenir assez important, ce qui dessert fortement la possibilité d'emploi du modèle mathématique dans l'étude d'un tel processus.

On peut minimiser jusqu'à un certain point le nombre des équations du modèle mathématique qui décrivent la variation au cours du processus des quantités de composants de la réaction chimique ; pour ce faire, on n'écrit ces équations que pour les *composants clefs de la réaction*. Le comportement des autres composants (ceux qui ne sont pas du nombre des composants clefs) est alors décrit par de simples relations stœchiométriques, exprimées à l'aide des quantités de composants clefs.

Pour les cas les plus simples, par exemple pour la réaction $A \rightarrow B$, le choix du composant clef n'offre pas de difficultés. Dans l'exemple précédent, ce choix peut porter sur l'un quelconque des composants, A ou B. Si l'on prend A pour composant clef, la concentration de B est déterminée à tout instant par la relation univoque

$$c_B = c_{A0} + c_{B0} - c_A, \qquad \text{(IV,10)}$$

où c_{A0}, c_{B0} sont les concentrations initiales des composants A et B ; c_A est la valeur courante de la concentration du réactif A, déterminée en tenant compte des particularités concrètes du processus considéré.

Quand on étudie une réaction chimique d'un type plus compliqué,

le choix des composants clefs, outre qu'il peut ne pas être univoque, devient plus difficile à réaliser et nécessite l'application de règles clairement formulées.

Pour illustrer ces règles, nous prendrons un exemple concret, celui de la réaction suivante:

$$\left.\begin{array}{l}\alpha_1 A + \beta_1 B \rightleftarrows \gamma_1 C, \\ \gamma_2 C + \beta_2 B \rightleftarrows \delta D,\end{array}\right\} \qquad \text{(IV,11)}$$

où α, β, γ, δ sont des coefficients stœchiométriques.

Introduisons la notion de *stade d'une réaction complexe*. Par ce terme de stade, nous comprendrons par la suite un acte élémentaire de la transformation chimique, auquel ne participent que les composants ayant un rapport direct avec l'acte en question. Ainsi, on doit considérer les réactions $\alpha A \rightleftarrows \beta B$ et $\alpha A \rightarrow \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ comme des réactions à deux stades, comprenant respectivement les stades

$$\alpha A \rightarrow \beta B \text{ et } \beta B \rightarrow \alpha A,$$

$$\alpha A \rightarrow \beta B \text{ et } \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D.$$

Nous définirons la vitesse d'un stade d'une réaction chimique comme la vitesse de formation de l'un quelconque des composants réagissants au stade considéré, divisée par le coefficient stœchiométrique de ce composant. Dans cette définition, et pour un stade donné, les coefficients sont pris avec le signe moins pour les composants initiaux de la réaction et avec le signe plus pour les produits de la transformation chimique, ce qui permet d'obtenir une valeur toujours positive et indépendante du composant dont la vitesse de formation sert à déterminer la vitesse du stade.

En effet, supposons que pour la réaction élémentaire $\alpha A \rightarrow \beta B$ les vitesses de formation des composants, exprimées en kmoles·m^{-3} s^{-1}, soient w_{rA} et w_{rB}, la grandeur w_{rA} étant considérée comme négative. Si maintenant l'on introduit la vitesse du stade, définie par

$$r = \frac{w_{rA}}{-\alpha} = \frac{w_{rB}}{\beta},$$

on voit que la valeur de cette vitesse sera toujours positive et restera la même quel que soit le composant choisi pour la calculer, puisque cette réaction satisfait toujours à la relation

$$w_{rB} = -\frac{\beta}{\alpha} w_{rA}.$$

On montre de façon analogue que la vitesse d'un stade peut être définie par le procédé ci-dessus à partir de la vitesse de formation d'un composant quelconque de la réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$; on a en effet pour ces vitesses:

$$r = \frac{w_{rA}}{-\alpha} = \frac{w_{rB}}{-\beta} = \frac{w_{rC}}{\gamma} = \frac{w_{rD}}{\delta}. \qquad \text{(IV,12)}$$

Revenons maintenant à la réaction complexe définie par les relations (IV,11); écrivons les équations de ses différents stades:

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_1 A + \beta B \xrightarrow{1} \gamma_1 C, \\ &\gamma_1 C \xrightarrow{2} \alpha_1 A + \beta B, \\ &\gamma_2 C + \beta_2 B \xrightarrow{3} \delta D, \\ &\delta D \xrightarrow{4} \gamma_2 C + \beta_2 B. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV,13)}$$

On aura décrit de façon complète la cinétique du processus si l'on connaît les vitesses r_1, r_2, r_3 et r_4 de tous les stades. Alors, la vitesse de formation de chacun des composants participant à la réaction complexe peut être trouvée à partir des vitesses des stades auxquels prend part ce composant et des coefficients stœchiométriques qui leur correspondent (compte tenu des règles sur les signes):

$$\begin{aligned} w_{rA} &= -\alpha_1 r_1 + \alpha_1 r_2, \\ w_{rB} &= -\beta_1 r_1 + \beta_1 r_2 - \beta_2 r_3 + \beta_2 r_4, \\ w_{rC} &= \gamma_1 r_1 - \gamma_1 r_2 - \gamma_2 r_3 + \gamma_2 r_4, \\ w_{rD} &= \delta r_3 - \delta r_4. \end{aligned} \qquad \text{(IV,14)}$$

Il est clair que si l'on peut exprimer les vitesses de formation de certains des composants en fonction de celles des autres composants, on aura résolu par là même le problème de la réduction du nombre de composants indispensables à la description de tout le processus, puisque alors les quantités des premiers composants pourront elles aussi s'exprimer à tout instant en fonction des quantités des autres composants.

Montrons-le sur l'exemple d'une réaction isotherme en appareil à action périodique. Nous supposerons que cette réaction comporte trois composants, de vitesses de formation respectives w_{r1}, w_{r2} et w_{r3}, et que la vitesse de formation du troisième composant s'exprime en fonction de celles des deux premiers par la relation

$$w_{r_3} = a w_{r_1} + b w_{r_2}, \qquad \text{(IV,15)}$$

où a et b sont des nombres constants, positifs ou négatifs.

Les équations décrivant la variation avec le temps des concentrations des composants ont ici la forme suivante:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dc_1}{d\tau} &= w_{r_1}, \\ \frac{dc_2}{d\tau} &= w_{r_2}, \\ \frac{dc_3}{d\tau} &= w_{r_3}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV,16)}$$

Compte tenu de (IV,15), la dernière équation du système (IV,16) peut être remplacée par l'expression

$$\frac{dc_3}{d\tau} = a\frac{dc_1}{d\tau} + b\frac{dc_2}{d\tau},$$

qui donne après intégration:

$$c_3 - c_{30} = a\,(c_1 - c_{10}) + b\,(c_2 - c_{20}),$$

d'où l'on tire finalement la relation:

$$c_3 = c_{30} + a\,(c_1 - c_{10}) + b\,(c_2 - c_{20}), \qquad \text{(IV,17)}$$

laquelle peut être utilisée dans le système d'équations (IV,16) de la description mathématique du processus à la place de la dernière équation différentielle.

C'est le système (IV,16) qui, sous une forme ou sous une autre, est employé pour trouver les équations du modèle mathématique dans un appareil de quelque type que ce soit; par suite, comme le montre l'exemple précédent, on peut toujours utiliser au lieu de relations différentielles, pour un ou plusieurs composants, des relations linéaires plus simples du type (IV,17).

Dans l'exemple considéré, on supposait connue la relation linéaire (IV,15). Dans la pratique, il faut déterminer cette relation à partir du système d'équations de type général (IV,14), qui donne l'expression des vitesses de formation de chaque composant d'après les vitesses des divers stades de la réaction.

Formons la *matrice* des coefficients stœchiométriques pour le système d'équations (IV-14):

$$\begin{matrix} -\alpha_1 & \alpha_1 & 0 & 0 \\ -\beta_1 & \beta_1 & -\beta_2 & -\beta_2 \\ -\gamma_1 & -\gamma_1 & -\gamma_2 & \gamma_2 \\ 0 & 0 & \delta & -\delta \end{matrix} \qquad \text{(IV,18)}$$

où le coefficient situé à l'intersection de la $i^{\text{ème}}$ ligne et de la $k^{\text{ème}}$ colonne est le coefficient stœchiométrique du $i^{\text{ème}}$ composant dans le $k^{\text{ème}}$ stade de la réaction, pris en tenant compte du signe.

Dans le cas général, le nombre de lignes de la matrice peut ne pas être égal à son nombre de colonnes; autrement dit, le nombre des composants qui participent à une réaction complexe peut ne pas être égal au nombre de ses stades élémentaires.

La théorie des matrices nous apprend que si les lignes ou les colonnes d'une matrice sont linéairement dépendantes, le rang de cette matrice est inférieur au plus petit des nombres i et k, où i est le nombre de lignes et k le nombre de colonnes de la matrice. On entend ici par r a n g d e l a m a t r i c e l'ordre du plus grand déterminant non nul que l'on peut extraire de cette matrice. Ainsi, les matrices

$$\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 \end{matrix}$$

ont le même rang, égal à 2, puisque le plus grand déterminant non nul qu'on peut extraire de ces matrices est d'ordre 2. On vérifie

facilement que le déterminant d'ordre trois relatif à la première matrice est nul. Le rang d'une matrice définit à son tour le nombre des lignes indépendantes, qui sont mises en évidence par le déterminant construit lors de la recherche du rang de cette matrice.

Ainsi, le problème du choix des composants clefs se ramène à chercher le rang de la matrice des coefficients stœchiométriques (IV,18). Les méthodes connues du calcul matriciel permettent de trouver ce rang, et donc aussi le nombre et l'appellation des composants clefs.

Dans le cas de la matrice (IV,18), on peut procéder par exemple de la manière suivante. Nous chercherons le rang de cette matrice en augmentant successivement l'ordre des déterminants examinés. Il est évident qu'on peut construire un déterminant du premier ordre, c'est-à-dire comprenant un seul élément : il suffit pour cela de prendre n'importe quel élément non nul de la matrice.

Passons maintenant à la recherche d'un déterminant du second ordre qui soit non nul. Prenons le premier déterminant situé au coin supérieur gauche de la matrice (IV,18) :

$$\begin{vmatrix} -\alpha_1 & \alpha_1 \\ -\beta_1 & \beta_1 \end{vmatrix} = -\alpha_1\beta_1 + \alpha_1\beta_1 = 0.$$

Il se trouve qu'il est nul. On vérifie aisément qu'il en est de même de tous les déterminants extraits des deux premières colonnes de la matrice (IV,18), ce qui montre dans le cas présent que ces colonnes sont linéairement dépendantes. Effectivement, on peut obtenir la deuxième colonne à partir de la première en multipliant simplement par -1.

Il en va de même avec les déterminants du second ordre extraits des troisième et quatrième colonnes, qui peuvent ici s'obtenir l'une à partir de l'autre en multipliant par -1. On constate ainsi que dans la matrice (IV,18), les première et deuxième colonnes d'une part, les troisième et quatrième colonnes d'autre part sont deux à deux interdépendantes. Par suite, le rang de la matrice ne peut dépasser 2 dans le cas considéré.

Il reste à examiner les déterminants du second ordre extraits des deuxième et troisième colonnes. Il est facile de voir que pour ces colonnes, toute combinaison de deux lignes fournit un déterminant non nul, comme par exemple les déterminants

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 \\ \beta_1 & -\beta_2 \end{vmatrix} = -\alpha_1\beta_2 \neq 0, \quad \begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 \\ 0 & \delta \end{vmatrix} = \alpha_1\delta \neq 0, \text{ etc.}$$

Ainsi, on a établi que le rang de la matrice (IV,18) est égal à 2 ; on peut donc utiliser deux composants en qualité de composants clefs. Le choix de ces composants est ici indifférent, puisque tous les déterminants extraits des troisième et quatrième colonnes se trouvent être en général différents de zéro.

Prenons pour composants clefs A et D ; on vérifie alors aisément que les vitesses de formation des composants B et C s'expriment en

fonction des vitesses de formation w_{rA} et w_{rD} par

$$w_{rB} = \frac{\beta_1}{\alpha_1} w_{rA} - \frac{\beta_2}{\delta} w_{rD},$$

$$w_{rC} = -\frac{\gamma_1}{\alpha_1} w_{rA} - \frac{\gamma_2}{\delta} w_{rD}.$$

Si par contre on choisit pour composants clefs A et B, on obtiendra respectivement pour w_{rC} et w_{rD}:

$$w_{rC} = -\frac{\beta_1\gamma_2 + \beta_2\gamma_1}{\alpha_1\beta_2} w_{rA} + \frac{\gamma_2}{\beta_2} w_{rB},$$

$$w_{rD} = \frac{\beta_1\delta}{\alpha_1\beta_2} w_{rA} - \frac{\delta}{\beta_2} w_{rB}.$$

On peut trouver de façon analogue les relations correspondant à n'importe quel autre choix de couples de composants clefs: A et C, B et C, B et D, C et D.

Constante d'équilibre des réactions chimiques réversibles. Les réactions ont souvent lieu dans les sens direct et inverse (*réactions réversibles*). On ne parvient pas alors à transformer complètement dans la réaction les composants initiaux (constante de vitesse k_1), celle-ci se produisant aussi en sens inverse (constante de vitesse k_2); dans ces conditions, il s'établit un équilibre, déterminé par la valeur de la constante d'équilibre K_c. C'est pourquoi, lors du calcul des réactions réversibles, il est indispensable de déterminer la constante d'équilibre, ce qui se fait à partir de la loi d'action de masse.

Supposons qu'une réaction quelconque évolue selon l'équation

$$aA + bB \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} rR + sS,$$

où A, B, R, S sont les substances réagissantes et a, b, r, s les coefficients stœchiométriques.

Alors, d'après la loi d'action de masse, on a pour l'état d'équilibre l'égalité suivante:

$$K_c = \frac{c_R^r \cdot c_S^s}{c_A^a \cdot c_B^b} = \frac{k_1}{k_2}, \qquad \text{(IV,19)}$$

où K_c est (pour t = const) une constante caractéristique de la réaction réversible considérée et nommée, comme on l'a déjà dit, constante d'équilibre; c_A, c_B, c_R, c_S sont les concentrations des substances réagissantes à l'état d'équilibre, en moles/l; k_1 et k_2, les constantes de vitesse des réactions directe et inverse, en s^{-1}.

On convient généralement d'écrire la réaction dans le sens où elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur; le numérateur et le dénominateur de la fraction (IV,19) portent alors respectivement les concentrations des substances situées au second et au premier membre de la réaction.

Pour des réactions gazeuses, les concentrations sont en général remplacées par les pressions partielles des substances en réaction, de sorte que la constante d'équilibre se présente sous la forme

$$K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_A^a \cdot P_B^b}, \qquad \text{(IV,20)}$$

où P_A, P_B, P_R, P_S sont les pressions partielles des substances réagissantes.

La pression partielle d'un gaz peut se mettre sous la forme

$$P = \frac{N}{V} RT = cRT, \qquad \text{(IV,21)}$$

d'où

$$K_p = \frac{(c_R RT)^r \cdot (c_S RT)^s}{(c_A RT)^a \cdot (c_B RT)^b}. \qquad \text{(IV,22)}$$

La résolution conjointe des équations (IV,19) et (IV,22) conduit à la relation suivante entre K_p et K_c:

$$K_p = K_c (RT)^{(r+s)-(a+b)}. \qquad \text{(IV,23)}$$

Il suit de cette relation que si $(a + b) = (r + s)$, la réaction a lieu à volume constant; la valeur numérique de la constante d'équilibre ne dépend alors pas des unités dans lesquelles sont exprimées les concentrations. En d'autres termes, pour les réactions à volume constant, l'état d'équilibre ne dépend pas de la pression des gaz non réagissants. Toutefois, les concentrations des composants à l'équilibre seront fonction de la pression.

Supposons maintenant qu'une réaction ait lieu en milieu hétérogène, A et R correspondant par exemple à des gaz et B et S, à des solides; alors, les concentrations des substances B et S en phase gazeuse sont constantes; par suite, l'équation (IV,19) prend la forme

$$K_c \frac{c_B^b}{c_S^s} = K_c' = \frac{c_R^r}{c_A^a}. \qquad \text{(IV,24)}$$

De la sorte, les concentrations des substances qui dans la réaction sont en phase condensée (solide ou liquide) sont comprises dans la constante K_c'.

La variation de la constante d'équilibre avec la température est déterminée par l'équation de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{H_v}{RT^2} \qquad \text{(IV,25)}$$

ou

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{H_p}{RT^2}, \qquad \text{(IV,26)}$$

où H_v, H_p sont les effets calorifiques des réactions à volume constant et à pression constante, en kJ/kmoles ; R, la constante des gaz égale à 8,314 kJ·kmoles^{-1}·degré$^{-1}$.

Après intégration dans les limites des températures T_2 et T_1 les équations (IV,25) et (IV,26) prennent la forme :

$$\ln \frac{K_{c_1}}{K_{c_2}} = \frac{(H_v)_{\text{moy}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \qquad \text{(IV,27)}$$

ou

$$\ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{(H_p)_{\text{moy}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}, \qquad \text{(IV,28)}$$

où $(H_v)_{\text{moy}}$, $(H_p)_{\text{moy}}$ sont les valeurs moyennes des effets calorifiques de la réaction à volume constant et à pression constante dans l'intervalle donné de température.

Lorsque la température s'accroît, le degré de transformation s'élève pour les réactions endothermiques et s'abaisse pour les réactions exothermiques. Pour les réactions à volume variable en phase gazeuse, un accroissement de la pression s'accompagne d'une élévation ou d'une baisse du degré de transformation suivant que le nombre de moles augmente ou diminue dans la réaction. Connaissant la valeur de la constante d'équilibre, on peut calculer les quantités de substance pour les divers états d'équilibre de la réaction et en déduire les valeurs maximales des sorties des produits de réaction dans des conditions données.

Dans la pratique, en vue d'augmenter la productivité de l'appareil, on établit dans chaque cas le régime optimal en déterminant le temps de séjour en zone de réaction pour les substances réagissantes. On adopte généralement un degré de transformation égal à 85 ou 90 % du degré à l'équilibre. Il est à remarquer que tout ceci concerne le cas où $K_c < 1$; pour $K_c \gg 1$, la réaction est considérée comme irréversible.

2. Modèles mathématiques de réacteurs isothermes

Modèle de déplacement idéal (réacteurs à tuyau)

D'après (II,31), l'équation du modèle de déplacement idéal avec prise en compte d'une réaction chimique est de la forme

$$\frac{\partial c_1}{\partial \tau} = -w \frac{\partial c}{\partial x} + w_r. \qquad \text{(IV,29)}$$

Ecrivons l'équation de la cinétique pour une réaction d'ordre n quelconque :

$$(-w_r) = kc_A^n. \qquad \text{(IV,30)}$$

En tenant compte de l'expression du degré de transformation $x_A = (c_{A0} - c_A)/c_{A0}$, où c_{A0} et c_A sont les concentrations

initiale et finale de la substance réagissante, nous obtiendrons

$$\frac{dx}{d\tau} = kc_{A0}^{n-1}(1-x_A)^n. \qquad \text{(IV,31)}$$

En régime permanent et pour une concentration du réactif A variable avec la longueur l du réacteur (fig. IV-1), l'équation (IV,29) prend la forme

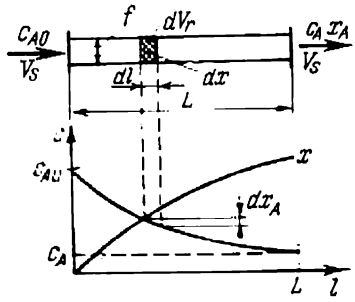


Fig. IV-1. Modèle de réacteur de déplacement idéal

$$-w\frac{dc_A}{dl} + (-w_r) = 0$$

ou

$$w\frac{dc_A}{dl} = (-w_r). \qquad \text{(IV,32)}$$

Lorsque le tuyau du réacteur a une section constante f, son volume élémentaire pour le secteur dl est $dV_r = fdl$. Or, le modèle de déplacement idéal suppose que le débit en volume est constant, soit $V_s = fw = \text{const}$; de ce fait, on écrira l'équation (IV,32) sous la forme

$$V_s\frac{dc_A}{dV_r} = (-w_r). \qquad \text{(IV,33)}$$

Par séparation des variables et intégration, on trouvera en tenant compte de (IV,30) et (IV,31):

$$\frac{V_r}{V_s} = -\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{dc_A}{w_r} = -\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{dc_A}{kc_A^n} = -c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx}{w_r} =$$

$$= \frac{1}{k}c_{A0}^{1-n}\int_0^{x_A}\frac{dx}{(1-x_A)^n} = \tau \text{ secondes.} \qquad \text{(IV,34)}$$

De là, pour $n \neq 1$:

$$\tau = \frac{c_{A0}^{1-n}}{(n-1)k}[(1-x_A)^{1-n} - 1] \text{ s.} \qquad \text{(IV,35)}$$

Pour $n = 1$:

$$\tau = -\frac{\ln(1-x_A)}{k} \text{ s,} \qquad \text{(IV,36)}$$

où τ est le temps de séjour dans le réacteur de déplacement idéal.

Si, ainsi qu'il résulte de la notion de modèle de déplacement, la durée d'accomplissement de la réaction correspond au temps de séjour dans le réacteur, l'équation obtenue pour le modèle de réacteur de déplacement idéal concorde pleinement avec l'intégrale des équations de la cinétique classique.

Les modèles de déplacement idéal sont suivis par les réacteurs à écoulement avec tuyau lorsque $L/d_t > 100$, où d_t est le diamètre

du tuyau pour un courant en régime turbulent; alors, en effet, une turbulence développée provoque une égalisation du profil des vitesses et des concentrations.

Réacteurs à action périodique

Pour un processus qui se déroule périodiquement, les composants initiaux sont chargés simultanément dans le réacteur, où ils restent un temps déterminé — le temps nécessaire à l'obtention de la concentration finale du mélange. Pour ce faire, les réactifs sont brassés avec un mélangeur, chauffés ou refroidis. Ensuite, les produits de réaction sont déchargés, et le réacteur est préparé en vue de l'opération suivante. A un instant donné quelconque, les concentrations des composants sont identiques dans tout le volume de la masse en réaction; mais elles varient continûment avec le temps jusqu'à une concentration finale donnée ou jusqu'à un degré de transformation final donné.

Donc, dans un réacteur à action périodique, la concentration de la masse en réaction à un instant donné quelconque diffère de la concentration à l'instant précédent; dans ce sens, le modèle d'un tel réacteur est un modèle de déplacement idéal de matière dans le temps. L'idéalisation, dans ce modèle, consiste à supposer que la répartition de la concentration est complètement homogène dans toute section du réacteur.

Désignons par V_r le volume de la masse en réaction (volume du réacteur) et par N_A le nombre de moles du réactif A. Le processus se déroule dans le temps. Dans ces conditions, nous trouverons par l'intermédiaire du bilan matériel, pour le composant initial A:

$$-dN_A = w_r V_r \, d\tau. \qquad \text{(IV,37)}$$

Sachant que

$$dN_A = d\,(c_A V_r), \qquad \text{(IV,38)}$$

on peut représenter l'équation (IV,37) sous la forme

$$-\frac{d\,(c_A V_r)}{V_r\, d\tau} = w_r. \qquad \text{(IV,39)}$$

De là

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = w_r. \qquad \text{(IV,40)}$$

En tenant compte des équations (IV,30) et (IV,31), nous obtiendrons:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^n, \qquad \text{(IV,41)}$$

$$\frac{dx_A}{d\tau} = kc_{A0}^{n-1}(1-x_A)^n. \qquad \text{(IV,42)}$$

Le temps de séjour dans le réacteur est

$$\tau = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{kc_A^n} = \frac{1}{k}\, c_{A0}^{1-n} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^n}\ \text{s}. \qquad \text{(IV,43)}$$

Ainsi donc, l'équation du modèle de réacteur à action périodique coïncide exactement avec l'équation (IV,34) du modèle de réacteur de déplacement idéal. A noter toutefois que cette concordance est établie pour une coordonnée qui est le temps, et non la longueur.

Modèle de mélange idéal (réacteurs à écoulement avec mélangeur)

D'après (II,32), l'équation du modèle de mélange idéal avec prise en compte d'une réaction chimique est de la forme

$$(-w_r) = \frac{V_s}{V_r}(c_{\text{ent}} - c) = \frac{V_s}{V_r}(c_{A0} - c_A), \qquad \text{(IV,44)}$$

d'où le temps de séjour du réactif A dans le réacteur:

$$\tau = \frac{V_r}{V_s} = \frac{c_{A0} - c_A}{(-w_r)} = \frac{c_{A0} - c_A}{kc_A^n} = \frac{c_{A0}^{1-n} x_A}{k(1-x_A)^n}\,\text{s}. \qquad \text{(IV,45)}$$

Pour une réaction du premier ordre, l'équation (IV,45) prend la forme

$$k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}. \qquad \text{(IV,46)}$$

On peut obtenir également cette relation à partir de l'équation de la fonction de transfert pour un maillon à inertie (cf. p. 26):

$$\frac{c_{A,\,\text{sor}}(0)}{c_{A,\,\text{ent}}(0)} = \frac{1}{kT+1}.$$

En portant dans cette dernière équation le degré de transformation x_A, dont l'expression est

$$x_A = \frac{c_{A,\,\text{ent}} - c_{A,\,\text{sor}}}{c_{A,\,\text{ent}}},$$

et en tenant compte de ce que la constante de temps est $T = \tau = V_r/V_v$, on aboutit à la relation (IV,46):

$$kT = k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}.$$

Il résulte de cette dernière équation que la quantité $k\tau$ peut servir de mesure du r e n d e m e n t d u p r o c e s s u s.

Modèle à diffusion (réacteurs de mélange à écoulement dans un tuyau)

Pour un réacteur à écoulement dans un tuyau, nous obtiendrons, d'après l'équation (II,35):

$$\frac{dc}{d\tau} = -w\frac{dc}{dx} + D_L\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{D_R\partial}{RDR}\left(R\frac{dc}{\partial R}\right) + (-w_r). \qquad \text{(IV,47)}$$

Lorsque le mélange est seulement longitudinal, on aura pour un régime permanent, sous forme adimensionnée:

$$-\frac{dc}{dz}+\frac{DL}{wL}\cdot\frac{d^2c}{dz^2}-k\tau c_A^n=0, \qquad \text{(IV,48)}$$

ou bien, si l'on considère le degré de transformation du composant A:

$$-\frac{dx_A}{dz}+\frac{D_L}{w_L}\cdot\frac{d^2x_A}{dz^2}+k\tau c_A^{n-1}(1-x_A)^n=0. \qquad \text{(IV,49)}$$

Pour une réaction du premier ordre, la solution de l'équation (IV,49) est:

$$\frac{c_A}{c_{A0}}=1-x_A=\frac{4a\exp\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{wL}{D_L}\right)}{(1+a)^2\exp\left(\frac{a}{2}\cdot\frac{wL}{D_L}\right)-(1-a)^2\exp\left(-\frac{a}{2}\cdot\frac{wL}{D_L}\right)}, \qquad \text{(IV,50)}$$

où

$$a=\sqrt{1+4k\tau\,(D_L/wL)}.$$

Lorsque le modèle s'écarte peu d'un modèle de déplacement idéal, c'est-à-dire pour de faibles valeurs de D_L/wL, la corrélation entre le

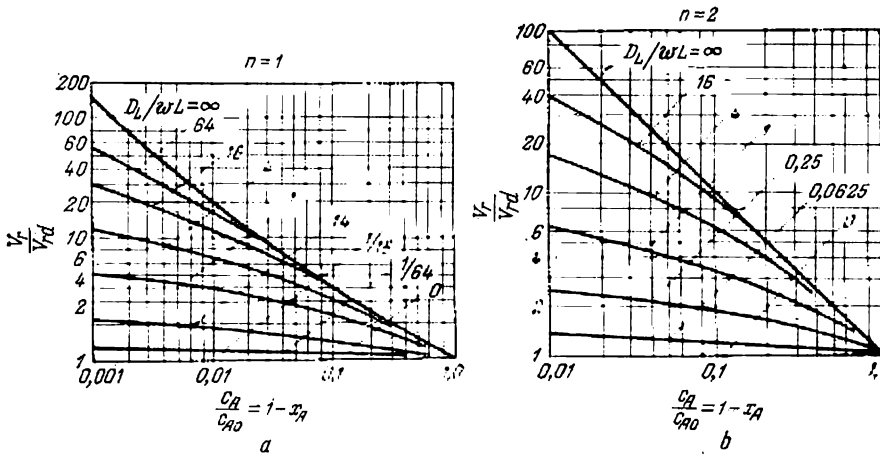


Fig. IV-2. Variation du rapport du volume du réacteur réel à celui du réacteur de déplacement idéal en fonction de la fraction de produit non transformé:
a — réaction du premier ordre; *b* — réaction du second ordre

réacteur réel (V_r, L_r, τ_r) et le réacteur de déplacement idéal (V_{rb}, L_{rb}, τ_{rb}) donne les relations suivantes: pour un même degré de transformation,

$$\frac{L_r}{L_{rb}}=\frac{V_r}{V_{rb}}=\frac{\tau_r}{\tau_{rb}}=1+k\tau\frac{D_L}{wL}=1+\frac{kD_L}{w^2}; \qquad \text{(IV,51)}$$

pour des dimensions identiques,

$$\frac{c_{Ar}}{c_{Ab}} = 1 + (k\tau)^2 \frac{D_L}{wL}. \qquad \text{(IV,52)}$$

La fig. IV-2 représente les graphes de variation du rapport volume du réacteur réel — volume du réacteur de déplacement idéal (V_r/V_{rb}) en fonction de la fraction de produit non transformé, ceci pour différentes valeurs du paramètre D_L/wL et pour des réactions des premier et second ordres. Pour une réaction d'ordre fractionnaire, on peut évaluer D_L/wL par interpolation à partir des graphes représentés. La valeur du paramètre D_L/wL trouvée sur la fig. IV-2 doit être multipliée par le rapport adimensionné d_t/L.

Modèle de cascade de réacteurs de mélange idéal

Dans la réalisation pratique des réactions chimiques, le processus qui se produit dans un réacteur de mélange idéal à un seul échelon n'est jamais pleinement achevé ; ce fait, joint à la nécessité (pour des raisons technologiques) d'assurer un brassage intense, oblige de recourir à une chaîne, ou *cascade*, de réacteurs de mélange idéal (fig. IV-3).

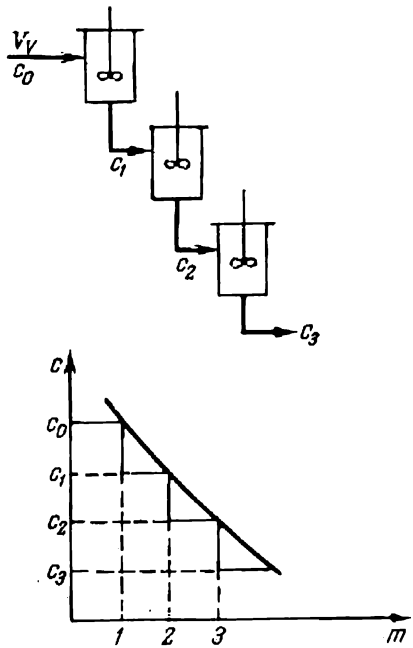


Fig. IV-3. Modèle de cascade de réacteurs :
c — concentration ; m — nombre d'échelons

Comme le montre la fig. IV-3, la variation des concentrations dans une cascade de réacteurs peut être représentée graphiquement sous la forme suivante. Chaque réacteur constitue un échelon de variation des concentrations, du fait que celles-ci y subissent une variation en forme de saut. En joignant par une ligne les sommets de ces échelons, nous obtiendrons une courbe analogue à celle d'un réacteur de déplacement idéal. Plus il y a d'échelons de variation des concentrations — autrement dit, plus il y a de réacteurs dans la cascade —, plus on se rapproche d'un réacteur de déplacement idéal. Inversement, on peut considérer un réacteur de déplacement idéal comme une cascade composée d'un grand nombre de réacteurs à écoulement avec mélangeurs ayant le même volume total que le réacteur de déplacement idéal.

On examinera ci-dessous les méthodes de calcul d'une cascade de réacteurs de mélange idéal.

Méthode algébrique de calcul d'une cascade de réacteurs. D'après ce qui précède, on a pour un réacteur de mélange idéal unique:

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{(-w_r)}.$$

Notons par c_{Am}, où m est le nombre de réacteurs, la concentration du réactif sorti du dernier appareil. On peut alors écrire, pour une cascade de réacteurs de volumes égaux:

$$\tau_m = \frac{c_{m-1} - c_{Am}}{(-w_r)}$$

ou

$$c_{Am} - \tau_m w_r = c_{Am-1}.$$

Pour une réaction du premier ordre, $(-w_r) = kc_{Am}$; donc,

$$c_{Am} + \tau_m k c_{Am} = c_{Am}(1 + k\tau_m) = c_{Am-1},$$

d'où

$$c_{Am} = \frac{c_{Am-1}}{1 + k\tau_m}, \quad c_{A1} = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau_1},$$

$$c_{A2} = \frac{c_{A1}}{1 + k\tau_2} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}.$$

Si le temps de séjour est le même dans tous les réacteurs, on a

$$c_{Am} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau)^m}. \qquad \text{(IV,53)}$$

On en tire, par passage aux logarithmes, le nombre de réacteurs:

$$m = \frac{\log \frac{c_{A0}}{c_{Am}}}{\log (1 + k\tau)} \qquad \text{(IV,54)}$$

Pour des réactions d'ordre élevé, l'expression de c_{Am} en fonction de c_{A0} devient très compliquée, ce qui rend difficile l'application de la méthode algébrique.

Si le volume total d'un système constitué de m réacteurs est V, le temps de séjour dans le système sera $\tau = V/V_s$ et le temps moyen de séjour pour chaque réacteur, τ/m. Le degré de transformation dans la cascade de réacteurs peut alors être représenté sous la forme

$$x_A = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau/m)^m}. \qquad \text{(IV,55)}$$

On construit d'après l'équation obtenue le graphique de la fig. IV-4. La quantité $k\tau$ étant directement proportionnelle au volume, il résulte des courbes représentées sur ce graphique que quel que soit x_A, le volume $1/k\tau$ (rapporté à un seul réacteur) diminue

lorsque le nombre de réacteurs augmente ou lorsque le degré de transformation croît.

Le tableau IV-1 représente les valeurs des volumes relatifs en fonction du nombre m de réacteurs et du degré de transformation x.

Tableau IV-1

Volume relatif de m réacteurs en cascade

m	$x = 0,5$		$x = 0,9$		$x = 0,98$	
	$k\tau$	$1/k\tau$	$k\tau$	$1/k\tau$	$k\tau$	$1/k\tau$
1	1	1	9	1	50	1
2	0,82	1 : 1,2	4,3	1 : 2,1	12,2	1 : 4,1
3	0,76	1 : 1,3	3,1	1 : 2,9	6,6	1 : 7,6

On peut se servir de la fig. IV-4 et du tableau IV-1 pour déterminer le nombre des réacteurs et le volume total du système qu'ils forment. Ainsi, en gardant à l'entrée et à la sortie du système les

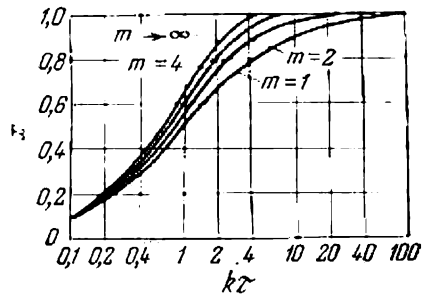


Fig. IV-4. Degré de transformation pour différents nombres de réacteurs en cascade

mêmes concentrations pour des nombres de réacteurs différents, on trouvera pour $x = 0,9$ les valeurs suivantes de $k\tau$:

Nombre de réacteurs

$m = 1$. . . . . $k\tau_1 = 9$
$m = 2$. . . . . $k\tau_2 = 4,3 = 0,48$
$m = 3$. . . . . $k\tau_3 = 3,1 = 0,34$

Les chiffres obtenus montrent que le volume correspondant à l'emploi d'un seul réacteur peut être réduit de moitié en prenant deux réacteurs et de près du tiers en en prenant trois.

Méthode itérative de calcul d'une cascade de réacteurs. La méthode itérative permet de concevoir et de résoudre un modèle en cascade pour une réaction d'ordre n arbitraire, quels que soient le nombre et les volumes des réacteurs [3].

D'après ce qui précède, on peut pour une réaction d'ordre n quelconque représenter l'équation d'un réacteur de mélange idéal sous la forme

$$c_0 - c_m = k\left(\frac{V_r}{V_s}\right) c_m^n. \qquad \text{(IV,56)}$$

Transformons l'équation précédente:

$$1 - \frac{c_m}{c_0} = \frac{2k}{2}\left(\frac{V_r}{V_s}\right) c_0^{n-1}\left(\frac{c_m}{c_0}\right)^n. \qquad \text{(IV,57)}$$

Introduisons les notations

$$R = 2k\left(\frac{V_r}{V_s}\right) c_0^{n-1}, \qquad \text{(IV,58)}$$

$$\nu = \frac{c_m}{c_0}. \qquad \text{(IV,59)}$$

Alors,

$$f(\nu) = \frac{R}{2}\nu^n + \nu - 1 = 0. \qquad \text{(IV,60)}$$

Déterminer le degré de transformation dans les réacteurs se ramène à chercher la racine de l'équation (IV,60) qui est comprise entre 0 et 1.

On peut résoudre cette équation par une méthode d'itération, en utilisant la formule de Newton pour accélérer la convergence. Comme

$$f'(\nu) = \frac{nR}{2}\nu^{n-1} + 1,$$

la formule d'itération de Newton prend la forme

$$\nu_{\alpha+1} = \nu_\alpha - \frac{\frac{R}{2}\nu_\alpha^n + \nu_\alpha - 1}{\frac{nR}{2}\nu_\alpha^{n-1} + 1}, \qquad \text{(IV,61)}$$

où α est le numéro de l'itération; n, l'ordre de la réaction.

La formule (IV,61) permet de résoudre l'équation (IV,60) pour n'importe quel ordre de réaction n. On peut prendre pour première approximation $\nu_\alpha = 1$.

La suite des équations (IV,58) à (IV,60) peut s'écrire pour un réacteur de rang i quelconque:

$$\frac{R_i}{2}\nu_i^n + \nu_i - 1 = 0, \qquad \text{(IV,60a)}$$

$$\nu_i = \frac{c_i}{c_{i-1}}, \qquad \text{(IV,59a)}$$

$$R_i = 2k_i\left(\frac{V_{ri}}{V_s}\right) c_{i-1}^{n-1}, \qquad \text{(IV,58a)}$$

où $i = 1, 2, \ldots, n-1, n$.

On peut résoudre l'équation (IV,60a) pour chaque réacteur, quel que soit son volume, en partant du premier réacteur.

La concentration finale des réactifs $\nu = c_m/c_0$, ou fraction de substance non transformée dans le courant sortant, est égale à

$$\nu = \nu_1\nu_2\nu_3, \ldots, \nu_{m-1}, \nu_m. \qquad \text{(IV,62)}$$

Exemple IV-1. Dans un appareil à action continue avec mélangeur, de capacité $V_r = 200$ l, a lieu une réaction dont la cinétique est décrite par l'équation

$$w_r = 1{,}6c_c^{0,76} \text{ moles}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{mn}^{-1}.$$

Déterminer le degré de transformation du réactif pour une vitesse d'amenée du mélange V_{mn} égale à 400 l/mn et une concentration initiale $c_0 = 1{,}2$ kmoles/l.

S o l u t i o n. On calcule d'après l'équation (IV,58) la valeur du paramètre R

$$R = 2k\left(\frac{V_r}{V_{\text{mn}}}\right)c_0^{n-1} = 2\,(1{,}6)\left(\frac{200}{400}\right)1{,}2^{0,76-1} = 1{,}53.$$

On calcule par la formule (IV,61) la valeur de ν pour l'ordre de réaction $n = 0{,}76$:

$$\nu = 1 - \frac{\frac{1{,}53}{2}\cdot 1^{0,76} + 1 - 1}{\frac{0{,}76\cdot 1{,}53}{2}\cdot 1^{0,76-1} + 1} = 0{,}53.$$

On en tire le degré de transformation:

$$100\,(1 - \nu) = 100\,(1 - 0{,}53) = 47\ \%.$$

Exemple IV-2. Résoudre le même problème avec les conditions de l'exemple IV-1 lorsque la réaction a lieu dans deux réacteurs successifs.

S o l u t i o n. On a pour le premier réacteur: $R_1 = 1{,}53$; $\nu_1 = 0{,}53$. Pour le second réacteur:

$$R_2 = 2\,(1{,}6)\,\frac{200}{400}\,(1{,}2\cdot 0{,}53)^{0,76-1} = 1{,}783.$$

La formule (IV,61) donne:

$$\nu_2 = 1 - \frac{\frac{1{,}783}{2}\cdot 1^{0,76} + 1 - 1}{\frac{0{,}76\cdot 1{,}783}{2}\cdot 1^{0,76-1} + 1} = 0{,}485.$$

On tire de l'équation (IV,62):

$$\nu = \nu_1\nu_2 = 0{,}53\cdot 0{,}485 = 0{,}257,$$

d'où le degré de transformation:

$$100\,(1 - 0{,}257) = 74{,}3\ \%.$$

Dans les cas qui viennent d'être examinés, il a suffi d'une itération pour résoudre les équations; ceci est dû à la courbure relativement faible de $f(\nu)$.

Méthode graphique de calcul d'une cascade de réacteurs. Mettons l'équation d'un réacteur de mélange idéal sous la forme

$$w_r = -\frac{c_m}{\tau_m} + \frac{c_{m-1}}{\tau_m}. \qquad \text{(IV,63)}$$

Pour une concentration donnée c_{m-1} à l'entrée, l'équation (IV,63) est linéaire par rapport à la concentration à la sortie.

Le graphe représentatif du second membre de (IV,63) a, en coordonnées $w_r - c$, la forme d'une droite de pente $1 - 1/\tau_m$, qui coupe l'axe des abscisses au point de la concentration initiale (fig. IV-5). L'abscisse du point où cette droite coupe la courbe définie par l'équation de la vitesse de réaction $w_r = f(c)$ donne la valeur de la concentration à la sortie de chacun des échelons de la cascade et à l'entrée

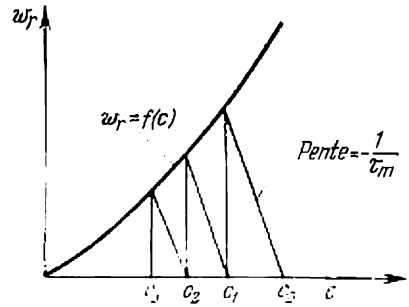


Fig. IV-5. Représentation graphique du nombre de réacteurs dans une cascade

de l'échelon suivant. Si les réacteurs ont le même volume, le temps de séjour y sera le même et les droites seront donc parallèles. Cette construction est poursuivie jusqu'à ce que l'on ait atteint la concentration donnée (cf. fig. IV-5). Le nombre de points d'intersection obtenu fournit le nombre de réacteurs m dont on a besoin (sur la figure, $m = 3$).

3. Calcul de réacteurs par la courbe de réponse sans prise en compte de l'état macroscopique du système. Coefficient d'efficacité d'un réacteur

Courbes de réponse d'un système. Reprenons l'examen du modèle mathématique d'un appareil où a lieu un processus linéaire (par exemple, réaction chimique du premier ordre ou processus de diffusion); on peut composer ce modèle par un principe d'additivité de la façon suivante:

$$\left[\begin{array}{l}\text{information sur le}\\ \text{temps de séjour}\\ \text{dans l'appareil}\end{array}\right] + \left[\begin{array}{l}\text{information sur}\\ \text{la cinétique du}\\ \text{processus avec}\\ \text{une vitesse fonc-}\\ \text{tion linéaire}\\ \text{de la concen-}\\ \text{tration}\end{array}\right] \rightarrow \left[\begin{array}{l}\text{modèle mathé-}\\ \text{matique du sys-}\\ \text{tème linéaire}\end{array}\right].$$

Ainsi, en tirant de l'expérience la courbe de réponse (de distribution) $C(\tau)$ ainsi que l'information sur la cinétique du processus, sous la forme $c_A = f(\tau)$, on peut déterminer le degré de transformation dans l'appareil non idéal.

Désignons par V_v la vitesse volumique du courant entrant dans le système, par V_i la quantité totale d'indicateur introduite dans ce courant et par c_i la valeur instantanée de la concentration de l'indicateur. Nous supposerons plus loin que par suite du mouvement du liquide, l'indicateur traverse dans le temps $\Delta\tau$ une surface bien délimitée ΔF où se produit aussi la réaction chimique et où la vitesse réelle du liquide est comprise entre w et $w + \Delta w$, Δw étant petit par rapport à w.

Le bilan matériel permet d'écrire

$$c_i V_v \Delta\tau = c_{i0} w \Delta F, \tag{IV,64}$$

où c_{i0} est la concentration de l'indicateur dans l'impulsion, $\Delta\tau$ la durée de cette impulsion, f la fraction de ΔF correspondant à la section transversale par où passe le courant liquide.

Comme la quantité totale d'indicateur introduite dans l'appareil est $V_i = V_v c_{i0} \Delta\tau$, on a:

$$V_v^2 c_i \Delta\tau = V_i w f \Delta F \tag{IV,65}$$

ou

$$f\Delta F = \frac{V_v^2 c_i \Delta\tau}{V_i w}. \tag{IV,66}$$

Pour une réaction du premier ordre

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c, \tag{IV,67}$$

$$\frac{c_f}{c_i} = e^{-k\tau},$$

où τ est le temps d'écoulement du courant à travers le réacteur.

Soient c_{sor} et c_{ent} les quantités totales de réactif quittant le réacteur et y entrant dans l'unité de temps, et Δc_{sor} la quantité de réactif contenue dans le liquide qui traverse la surface ΔF de la section du réacteur dans l'unité de temps. On a

$$\Delta c_{sor} = c_f w f \Delta F. \tag{IV,68}$$

En portant dans cette relation la valeur de $f\Delta F$ donnée par (IV,66), on obtient:

$$\Delta c_{sor} = \frac{c_f V_v^2 c_i w \Delta\tau}{V_i w} = \frac{c_f V_v^2 c_i \Delta\tau}{V_i}.$$

En remplaçant c_f par sa valeur tirée de l'équation (IV,67), on trouvera:

$$\Delta c_{sor} = \frac{c_i V_v^2 c_i e^{-k\tau} \Delta\tau}{V_i}. \tag{IV,69}$$

De là, pour tout le réacteur :

$$c_{\text{sor}} = \sum_{1}^{\infty} \Delta c_{\text{sor}} = \frac{c_1 V_{\text{v}}^2}{V_1} \sum_{i=1}^{\infty} c_1 e^{-k\tau} \Delta\tau_i, \qquad \text{(IV,70)}$$

où la sommation porte sur tous les $\Delta\tau_i$.

La quantité de réactif entrant dans le réacteur pendant l'unité de temps est $V_{\text{v}} c_1 = c_{\text{ent}}$. La fraction de réactif non transformé est donc :

$$\frac{c_{\text{sor}}}{c_{\text{ent}}} = \frac{V_{\text{v}}}{V_1} \sum_{1}^{\infty} c_1 e^{-k\tau} \Delta\tau_i. \qquad \text{(IV,71)}$$

Si $\Delta\tau \to 0$, on obtiendra à la limite la relation intégrale :

$$\frac{c_{\text{sor}}}{c_{\text{ent}}} = \frac{V_{\text{v}}}{V_1} \int_0^{\infty} c_1 e^{-k\tau} d\tau. \qquad \text{(IV,72)}$$

A partir de l'équation (IV,63) et de la courbe de réponse du système, il est possible de calculer pour n'importe quel degré de transformation la constante de vitesse de la réaction. L'aire de la surface située au-dessous de la courbe de réponse fournit la quantité V_1 d'indicateur qui a été introduite. Compte tenu de la courbe de réponse, l'équation (IV,72) se ramène à la forme :

$$\frac{c_{\text{f}}}{c_1} = \int_0^{\infty} C(\tau)\, e^{-k\tau} d\tau. \qquad \text{(IV,73)}$$

Dans la pratique, la distinction entre cinétique pure et facteurs hydrodynamiques est difficile à faire ; on peut alors procéder de la façon suivante. La valeur de $C(\tau)$ est obtenue, comme d'habitude, à partir de la courbe de réponse du système ; on trouve ensuite la constante de vitesse k de la réaction par la méthode de sélection, qui permet de conserver le degré de transformation ou le rapport c_{f}/c_1 adoptés. La grandeur k sera la véritable constante de vitesse de la réaction dans les conditions réelles d'écoulement du processus chimique ; sa valeur dépendra seulement des facteurs chimiques et cinétiques agissant sur le processus, et non du niveau de mélange ou du mode de réalisation de ce processus.

Coefficient d'efficacité d'un réacteur. Examinons maintenant la méthode de détermination de ce qu'on appelle le coefficient d'efficacité d'un réacteur ; nous allons préciser dans ce qui suit la signification de ce coefficient.

Supposons que nous ayons affaire à une réaction du premier ordre. Nous prendrons un degré de transformation arbitraire, mais assez élevé, par exemple 90 % ($c_{\text{f}}/c_1 = 0{,}1$). Une telle valeur est en général

suffisante pour déceler une variation du temps de séjour sur la courbe de distribution (courbe de réponse du système).

Grâce à la courbe de réponse du système, on obtient pour le réacteur en question, en partant de l'équation (IV,73), la « pseudo-constante » de vitesse k de la réaction hypothétique considérée, pour laquelle est atteint le degré de transformation 90 % :

$$\frac{c_f}{c_1} = 0{,}1 = \int_0^\infty C(\tau)\, e^{-k\tau}\, d\tau.$$

Nous trouverons le temps de séjour τ par l'équation (II,2) :

$$\tau = \tau_{moy} = \frac{\int_0^\infty \tau c_1\, d\tau}{\int_0^\infty c_1\, d\tau} \approx \frac{\sum \tau c}{\sum c}\ \text{s}.$$

Nous prendrons ensuite à titre d'étalon le réacteur de déplacement idéal (degré d'efficacité 100 %). L'étape suivante des calculs consistera à déterminer le temps de séjour nécessaire à l'obtention du degré de transformation 90 % dans le réacteur de déplacement pour la « pseudo-constante » de vitesse trouvée k.

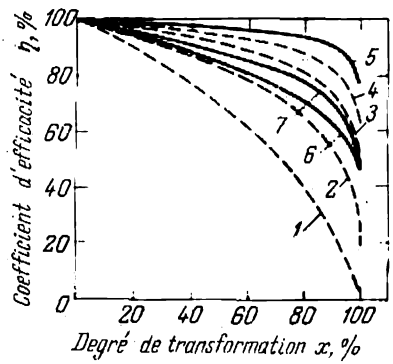


Fig. IV-6. Efficacité de différents réacteurs :

1 — réacteur à mélangeur ; 2 — deux réacteurs à mélangeurs mis en série ; 3 — trois réacteurs à mélangeurs mis en série ; 4 — quatre réacteurs à mélangeurs mis en série ; 5 — réacteur à couche stationnaire (montage d'essai), cf. courbe de réponse fig. IV-7, *a* ; 6 — réacteur industriel à couche stationnaire, cf. courbe de réponse fig. IV-7, *b* ; 7 — réacteur industriel à couche stationnaire, cf. courbe de réponse fig. IV-7, *c*

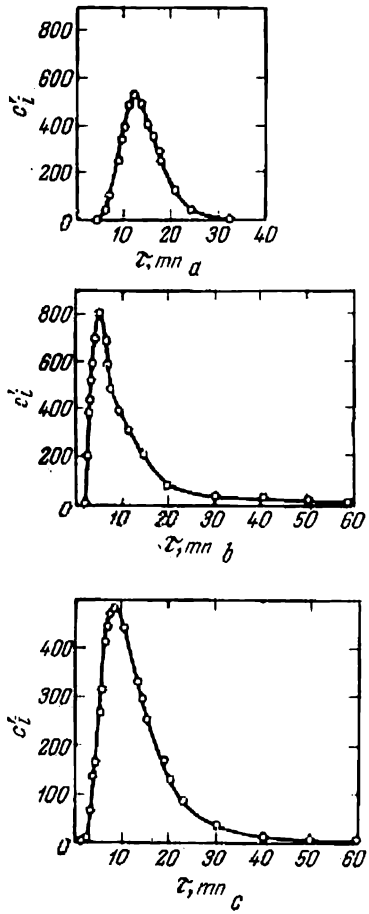


Fig. IV-7. Courbes de réponse de réacteurs d'essai et industriel :

a — réacteur d'essai (τ_{moy} = 14,5 mn, η = 89,5 %) ;
b — réacteur industriel (τ_{moy} = 10,5 mn, η = 63,5 %) ;
c — réacteur industriel après rechargement du catalyseur (τ_{moy} = 13,9 mn, η = 70 %) ;
c_i' — concentration relative de l'indicateur

Pour le réacteur de déplacement idéal, on aura en présence d'une réaction du premier ordre :

$$\frac{c_f}{c_i} = 0{,}1 = e^{-k\tau} \quad \text{ou} \quad \tau_D = -\frac{\ln \frac{c_f}{c_i}}{k}.$$

On définira alors le coefficient d'efficacité du réacteur par la relation

$$\eta = \frac{\tau_D}{\tau_{moy}} 100\,\%. \qquad \text{(IV,74)}$$

La fig. IV-6 indique la variation de l'efficacité de divers réacteurs [4]. Ainsi qu'il ressort de cette figure, le coefficient d'efficacité, pour les différents réacteurs, s'approche de 100 % quand le degré de transformation est petit ; lorsqu'il augmente, les valeurs du coefficient d'efficacité diminuent, et l'on observe une forte divergence entre les réacteurs. Ceux des réacteurs qui ont le même coefficient d'efficacité ont des courbes de réponse identiques.

La fig. IV-7 montre les courbes de réponse d'un réacteur d'essai (réacteur pilote) et d'un réacteur industriel. On voit sur la fig. IV-7, *a* que pour un montage d'essai, la courbe de réponse est proche de celle d'un réacteur de déplacement idéal et diffère considérablement de celles du réacteur industriel (fig. IV-7, *b* et *c*). En rechargeant le catalyseur, on parvient ainsi à éliminer les canaux dans la couche, ce qui permet d'élever l'efficacité du réacteur et d'améliorer la distribution du temps de séjour (fig. IV-7, *c*).

Exemple IV-3. Dans un réacteur (cf. exemple II-1) a lieu un processus de décomposition en phase liquide obéissant à l'équation $-w_{rA} = kc_A$, où la constante de vitesse k vaut 0,307 mn^{-1}. Trouver la fraction de réactif non transformée dans l'appareil réel ; la comparer à la fraction de réactif non transformée dans l'appareil de déplacement idéal ayant les mêmes dimensions. Le temps moyen de séjour est $\tau_{moy} = 15$ mn.

Tableau IV-2

τ	$C(\tau)$	$k\tau$	$e^{-k\tau}$	$e^{-k\tau}\, C(\tau)\, \Delta\tau$
5	0,03	1,53	0,2154	0,215·0,03 = 0,0323
10	0,05	3,07	0,0474	0,0116
15	0,05	4,60	0,0100	0,0025
20	0,04	6,14	0,0021	0,0004
25	0,02	7,68	0,0005	0,0001
30	0,01	9,21	0,0001	0
				$\sum e^{-k\tau}\, C(\tau)\, \Delta\tau = 0{,}0469$

Pour un réacteur de déplacement idéal sans changement de volume, on aura :

$$\tau = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-w_{rA}} = -\frac{1}{k} \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_A},$$

d'où

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-k\tau} = e^{-(0,307 \cdot 1,5)} = 0,01.$$

Donc, la fraction de réactif qui n'a pas réagi dans l'appareil de déplacement idéal est de 1 %. Pour un réacteur réel, cette fraction sera déterminée à partir de l'équation (IV,73) ; les calculs correspondants sont rassemblés dans le tableau IV-2. On en conclut que la fraction de réactif qui n'a pas réagi dans l'appareil réel est approximativement de 4,7 %, c'est-à-dire plus que dans le réacteur idéal.

4. Efficacité de divers réacteurs

La comparaison de l'efficacité des modèles de réacteurs se fait habituellement d'après les deux modèles extrêmes : mélange idéal et déplacement idéal. Nous effectuerons cette comparaison sur l'exemple d'une réaction simple du premier ordre.

Selon l'équation (IV,36), nous aurons pour le modèle de déplacement idéal :

$$\tau_D = -\frac{\ln(1-x_A)}{k}.$$

Conformément à (IV,46), nous obtiendrons pour le modèle de mélange idéal :

$$\tau_m = \frac{x_A}{k(1-x_A)}.$$

En divisant la seconde égalité par la première, nous trouverons :

$$\frac{\tau_m}{\tau_D} = -\frac{x_A}{(1-x_A)\ln(1-x_A)}. \qquad \text{(IV,75)}$$

La fig. IV-8 représente le graphique de la fonction (IV,75). Ce graphique montre que dans le processus de mélange, il faut doubler le temps de séjour pour atteindre $x = 70$ % et le tripler pour $x = 85$ %. Sachant que le temps de séjour est directement proportionnel au volume du réacteur, on trouve que le volume nécessaire au réacteur de mélange idéal est toujours supérieur à celui du réacteur de déplacement idéal. Corrélativement, lorsque les réacteurs ont des volumes égaux, le degré de transformation est toujours plus élevé pour le réacteur de déplacement idéal que pour le réacteur de mélange idéal. Le rapport des volumes est fonction croissante de l'ordre de la réaction, et c'est seulement pour une réaction d'ordre zéro que ces volumes sont égaux.

Si, au cours de la réaction, le volume du système augmente (diminue), le rapport des volumes des réacteurs augmente (diminue).

Quand le mélange de réaction passe à travers un réacteur de déplacement idéal, la valeur de x augmente avec la longueur du réacteur; comme, pour les réactions simples, la vitesse de la réaction diminue lorsque x croît, la vitesse aura une valeur moyenne comprise entre la valeur maximale qu'elle prend à l'origine du réacteur et la valeur minimale qu'elle prend à sa sortie.

Quand le mélange de réaction passe à travers un réacteur de mélange idéal, la valeur de x correspond en tout point de l'appareil à celle qu'il prend à la sortie du réacteur, et la vitesse moyenne du processus est égale à la valeur minimale de la vitesse à la sortie du réacteur.

La comparaison des deux modèles de réacteurs en conditions isothermes conduit à la remarque suivante: pour une même valeur du degré de transformation à la sortie, le réacteur de déplacement idéal est toujours caractérisé par la vitesse moyenne la plus élevée en ce qui concerne le processus; c'est donc ce type de réacteur qui exigera le plus petit volume.

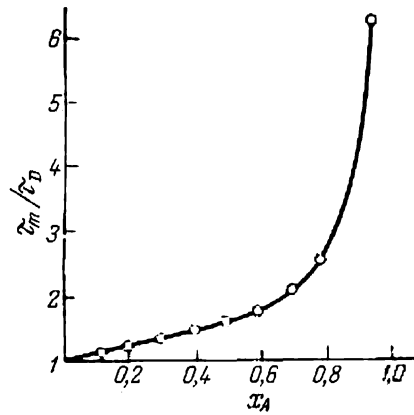


Fig. IV-8. Variation du temps de séjour relatif en fonction du degré de transformation

Le tableau IV-3 fournit les valeurs des concentrations finales des composants dans les réacteurs de déplacement idéal et de mélange idéal, ainsi que le temps de séjour correspondant en conditions isothermes. En partant de ce tableau, on peut calculer facilement la sortie, la sélectivité et le degré de transformation pour différents types de réaction.

L'efficacité d'un modèle de réacteur joue non seulement sur le degré de transformation, mais aussi sur la répartition des produits de réaction. A titre d'exemple, considérons un produit A dont la décomposition s'effectue par deux voies:

$$a_1A \xrightarrow{k_1} R \quad \text{(produit désiré)},$$

$$a_2A \xrightarrow{k_2} S \quad \text{(sous-produit)},$$

les équations de la cinétique étant respectivement

$$w_{rR} = \frac{dc_R}{d\tau} = k_1 c_A^{a_1}, \tag{IV,76}$$

$$w_{rS} = \frac{dc_S}{d\tau} = k_2 c_A^{a_2}. \tag{IV,77}$$

En divisant (IV,77) par (IV,76), nous obtiendrons la vitesse de formation de S rapportée à celle de R:

$$\frac{w_{rS}}{w_{rR}} = \frac{k_2}{k_1} c_A^{a_2 - a_1}. \qquad \text{(IV,78)}$$

Suivant que le second membre de cette équation augmente ou diminue, le rapport des produits S/R va lui aussi augmenter ou diminuer.

L'équation (IV,78) montre que la variable C_A est la seule qui puisse influer sur la valeur du premier membre de cette équation; en effet, k_1, k_2, a_1 et a_2 sont pour le système considéré des grandeurs constantes à température donnée.

Il est clair que pour arriver à des sorties de produit relativement importantes, il faut maintenir C_A à des valeurs faibles. On y parvient par l'un des procédés suivants: emploi d'un réacteur de mélange idéal dans lequel la concentration du réactif atteigne instantanément la plus petite valeur possible à la sortie; introduction d'un recyclage diminuant la concentration à l'entrée et réduisant la concentration du composant A dans le réacteur; abaissement de la pression des impuretés inertes ou élévation de leur teneur pour les systèmes en phase gazeuse.

Si S est le produit désiré, il faut en obtenir des sorties relativement importantes et donc réaliser pour la concentration C_A du réactif, au contraire, des valeurs élevées; on y parvient par l'un des procédés suivants: emploi d'un réacteur de déplacement idéal où la concentration C_A décroît peu à peu à partir de valeurs élevées; augmentation de la pression totale dans les systèmes en phase gazeuse ou élimination des impuretés inertes de l'alimentation (ce qui permet de relever la concentration du réactif à l'entrée du réacteur); prohibition du recyclage des produits.

L'influence des paramètres cinétiques sur la répartition des produits se manifeste de la façon suivante:

1. Si $a_1 > a_2$, c'est-à-dire si la réaction relative au produit désiré est d'ordre supérieur à celle du sous-produit, alors $(a_2 - a_1)$ est négatif. De l'équation (IV,78) il résulte que le rapport S/R sera petit pour des valeurs élevées de C_A. Dans ce cas, la conduite du processus dans des réacteurs à déplacement favorisera en priorité la formation du produit désiré R, ce qui n'exigera qu'un réacteur de taille minime.

2. Si $a_1 < a_2$, c'est-à-dire si la réaction relative au produit désiré est d'ordre inférieur à celle du sous-produit, il faudra alors, pour favoriser la formation de produit R, réaliser des concentrations plus basses de réactif, ce qui sous-entend la nécessité de disposer d'un réacteur de grandes dimensions. Dans ce cas, on parvient au projet de réacteur optimal par une estimation économique de la valeur du dégagement de sous-produit, au prix de grosses dépenses en capital sur les opérations exigées par l'encombrement de l'équipement.

3. Si $a_1 = a_2$, c'est-à-dire si les réactions sont du même ordre, l'équation (IV,78) prend la forme:

$$\frac{w_{rS}}{w_{rR}} = \frac{dc_S}{dc_R} = \frac{k_2}{k_1} = \text{const.} \qquad \text{(IV,79)}$$

Autrement dit, la répartition des produits est constante pour un rapport donné k_2/k_1 des constantes de vitesse des réactions; elle ne dépend pas du type de réacteur.

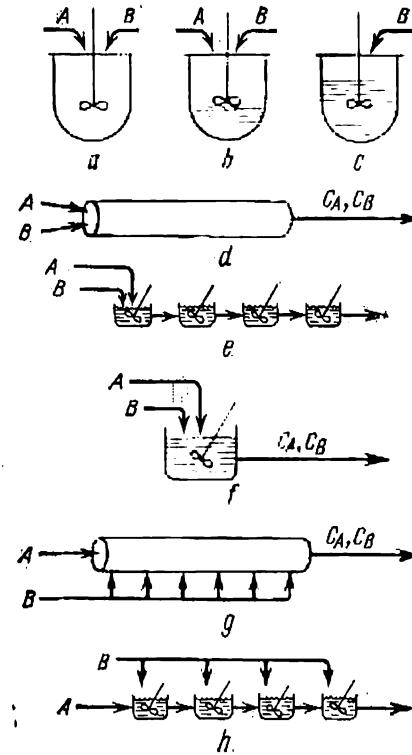


Fig. IV-9. Schémas de l'organisation des courants dans des réacteurs de différents modèles:

a — les deux réactifs sont introduits en même temps avant le commencement de la réaction (c_A et c_B sont élevées); *b* — les deux réactifs sont introduits lentement avant que la réaction se soit achevée, à la suite de chaque portion (c_A et c_B sont élevées); *c* — *A* est chargé tout de suite et *B*, progressivement (c_A est élevée, c_B faible); *d* — réacteur de déplacement idéal (c_A et c_B sont élevées); *e* — cascade de réacteurs; *f* — réacteur de mélange idéal (c_A et c_B sont faibles); *g* — réacteur de déplacement idéal avec alimentation suivant la marche du processus (c_A est élevée, c_B faible); *h* — cascade avec alimentation de chaque réacteur

On peut alors faire varier la proportion des produits en changeant la valeur du rapport k_2/k_1 par modification des conditions de température du processus (si les énergies d'activation des deux réactions sont différentes) et par emploi d'un catalyseur sélectif.

Il ressort de la discussion précédente que pour des réactions parallèles, la répartition des produits obéit aux règles suivantes:

pour des réactions de même ordre, cette répartition ne dépend pas du type de réacteur ni de la concentration des réactifs;

pour des réactions d'ordres différents, il est préférable d'associer une concentration élevée à la réaction d'ordre supérieur et une faible concentration à la réaction d'ordre inférieur.

Tableau IV-3

Concentrations finales et temps de séjour des composants dans les réacteurs de déplacement idéal et de mélange idéal en conditions isothermes

Réactions	Ordre	Equations différentielles fondamentales	Réacteur de déplacement idéal	Réacteur de mélange idéal à écoulement
Irréversibles	1	$-\frac{dc_A}{d\tau}=kc_A$	$c_A=c_{A0}e^{-k\tau}$	$c_A=\frac{c_{A0}}{k\tau+1}$
	2	$-\frac{dc_A}{d\tau}=kc_A^2$	$\frac{1}{c_A}=\frac{1}{c_{A0}}+k\tau$	$c_A=a^2+2ac_{A0}^{1/2}$; $a=\frac{2k}{\tau}$
$A\rightarrow R$	1/2	$-\frac{dc_A}{d\tau}=kc_A^{1/2}$	$c_A=[c_{A0}^{1/2}-0{,}5\,k\tau]^2$	$c_A=c_{A0}+0{,}5a^2-$ $-a\left(c_{A0}-\frac{a^2}{4}\right)^{1/2}$; $a=k\tau$
	n	$-\frac{dc}{d\tau}=kc_A^n$	$c_A^{1-n}-c_{A0}^{1-n}=(n-1)\,k\tau$	$\tau=\frac{c_{A0}-c_A}{kc_A^n}$
$A+B\rightarrow R$ $A+B\rightarrow R+S$	2	$-\frac{dc_A}{d\tau}=kc_Ac_B$	$M\neq 1$	$M\neq 1,\ M=\frac{c_{B0}}{c_{A0}}$
		$\frac{dx_A}{d\tau}=k\,(1-x_A)\,(M-x_A)$	$\frac{1}{1-M}\ln\left[\frac{M\,(1-x_A)}{M-x_A}\right]=c_{A0}k\tau$ $M=1$ $\frac{x_A}{1-x_A}=c_{A0}^2k\tau$	$\frac{x_A}{(1-x_A)\,(M-x_A)}=c_{A0}k\tau$ $M=1$ $\frac{x_A}{(1-x_A)^2}=c_{A0}k\tau$

Parallèles $A \xrightarrow{k_1} R$ $A \xrightarrow{k_2} S$	1	$-\frac{dc_A}{d\tau}=k_1c_A+k_2c_A$ $\frac{dc_R}{d\tau}=k_1c_A$ $\frac{dc_S}{d\tau}=k_2c_A$	$c_A=c_{A0}e^{-(k_1+k_2)\tau}$ $c_R=\left(\frac{k_1}{k_1+k_2}\right)c_{A0}\left[1-e^{-(k_1+k_2)\tau}\right]$ $c_S=\left(\frac{k_2}{k_1+k_2}\right)c_{A0}\left[1-e^{-(k_1+k_2)\tau}\right]$	$c_A=\frac{c_{A0}}{1+(k_1+k_2)\tau}$ $c_R=\frac{k_1\tau c_{A0}}{1+(k_1+k_2)\tau}$ $c_S=\frac{k_2\tau c_{A0}}{1+(k_1+k_2)\tau}$
En série $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$	1	$-\frac{dc_A}{d\tau}=k_1c_A$ $\frac{dc_R}{d\tau}=k_1c_A-k_2c_R$ $\frac{dc_S}{d\tau}=k_2c_R$	$c_A=c_{A0}e^{-k_1\tau}$ $c_R=\frac{1}{\frac{k_2}{k_1}-1}c_{A0}\left(e^{-k_1\tau}-e^{-k_2\tau}\right)$ $c_S=c_{A0}-c_A-c_R$ $\frac{c_{R\max}}{c_{A0}}=\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}}$ $\tau_{\max}=\frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2-k_1}$	$c_A=\frac{c_{A0}}{1+k_1\tau}$ $c_R=\frac{k_1\tau c_{A0}}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)}$ $c_S=c_{A0}\frac{k_1k_2\tau^2}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)}$ $\frac{c_{R\max}}{c_{A0}}=\frac{1}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2}+1\right]^2}$ $\tau_{\max}=\frac{1}{\sqrt{k_2k_1}}$
Mixtes $A+B \xrightarrow{k_1} R$ $R+B \xrightarrow{k_2} S$	1	$\frac{dc_A}{d\tau}=-k_1c_Ac_B$ $\frac{dc_B}{d\tau}=-k_1c_Ac_B-k_2c_Rc_B$ $\frac{dc_R}{d\tau}=k_1c_Ac_B-k_2c_Rc_B$ $\frac{dc_3}{d\tau}=k_2c_Bc_R$	$c_R=\frac{c_{A0}}{1-k_2/k_1}\left[\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^{\frac{k_2}{k_1}}-\frac{c_A}{c_{A0}}\right]+c_{R0}\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^{\frac{k_2}{k_1}}$; $\frac{k_2}{k_1}\neq 1$ $c_R=c_A\left(\frac{c_{R0}}{c_{A0}}-\ln\frac{c_{A0}}{c_A}\right)$; $\frac{k_2}{k_1}=1$ $c_{A0}+c_{R0}+c_{S0}=c_A+c_R+c_S$ $\Delta c_A+\Delta c_R+\Delta c_S=0$ $\Delta c_B+\Delta c_R+2\Delta c_S=0$	$c_A=c_{A0}-\tau(k_1c_Ac_B)$ $c_R=c_{R0}-\tau(k_2c_Rc_B-k_1c_Ac_B)$ $c_R=\frac{c_A(c_{A0}-c_A-c_{R0})}{c_A+\frac{k_2}{k_1}(c_{A0}-c_A)}$ $c_{A0}+c_{R0}+c_{S0}=c_A+c_R+c_S$

Pour obtenir la répartition voulue pour les produits, il faut maintenir les concentrations des composants au niveau exigé. Pour cela, les courants de réactifs doivent être organisés au cours du processus de la façon suivante. Les schémas possibles d'organisation des courants sont représentés fig. IV-9. Dans un réacteur à action périodique ou semi-continue, on peut modifier les conditions d'amenée des réactifs. Dans un réacteur à action continue, il est possible d'organiser un processus qui s'accompagne de hautes concentrations de A et B ; il faut pour cela prendre un réacteur de déplacement idéal. Si l'on veut assurer une faible concentration des composants A et B, la solution optimale consiste à choisir un réacteur de mélange idéal. On peut aussi maintenir les concentrations à un niveau élevé pour un des composants et bas pour l'autre, c'est-à-dire fournir A de façon continue et B par portions.

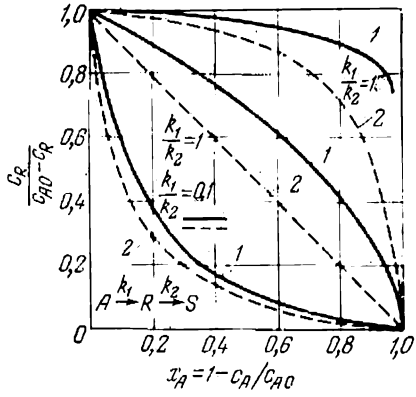


Fig. IV-10. Comparaison des réacteurs de déplacement idéal et de mélange idéal pour les réactions en série:
1 — réacteur de déplacement idéal; 2 — réacteur de mélange idéal

La fig. IV-10 représente la variation relative de la sortie de produit R en fonction des paramètres cinétiques et du type de réacteur pour des réactions en série, $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$. Cette figure montre, premièrement, qu'il y a sortie de produit intermédiaire R dans le réacteur de mélange idéal et deuxièmement, qu'on trouve un degré de transformation élevé (bas) pour des valeurs élevées (basses) des rapports k_1/k_2, ce qui implique la nécessité d'introduire ou non un recyclage suivant les cas considérés.

Les discussions exposées ci-dessus sont d'une conduite commode et rapide sur calculateur analogique. Pour résoudre ce genre de problèmes, on a élaboré des schémas fonctionnels de composition sur calculateur; les réactions types ont ainsi été examinées et les sorties optimales de produit ont été calculées [5].

5. Relations entre la sortie de produit désiré, la sélectivité et le degré de transformation pour différents modèles de réacteurs

Considérons une réaction du type:

$$\alpha A + \beta B \rightarrow rR + sS.$$

On appelle sortie du produit désiré (R, par exemple) le rapport de la quantité de ce produit à celle du réactif

initial :

$$\Phi_R = \frac{r(R)}{\alpha(A)} = \frac{c_R}{c_{A_0}}, \qquad \text{(IV,80)}$$

où α, r sont des coefficients stœchiométriques, c_R la concentration du produit désiré, c_{A_0} la concentration initiale du réactif de départ.

La **sélectivité** est définie comme la proportion entre les quantités de produit désiré et de réactif initial transformé :

$$\varphi_R = \frac{c_R}{c_{A_0} - c_A} \qquad \text{(IV,81)}$$

Le **degré de transformation** est défini comme auparavant (cf. p. 312), c'est-à-dire comme le rapport de la quantité de réactif initial transformé à la quantité de ce réactif en début de réaction :

$$x_A = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}}.$$

La liaison entre les paramètres qui viennent d'être introduits prend les formes suivantes :

pour un réacteur de mélange idéal,

$$\Phi_R = \frac{c_R}{c_{A_0}} = \frac{c_R}{c_{A_0} - c_A} \cdot \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}} = \varphi_R x_A ; \qquad \text{(IV,82)}$$

pour des réacteurs de déplacement idéal ou un réacteur à action périodique,

$$\Phi_R = \frac{1}{(A)} \int_0^{(A)} \Phi_R \, d(A) = -\frac{1}{c_{A_0}} \int_{c_{A_0}}^{c_A} \Phi_R \, dc_A = \int_0^{x_A} \Phi_R \, dx_A ; \qquad \text{(IV,83)}$$

pour une cascade de réacteurs de mélange idéal,

$$\Phi_R = \frac{1}{(A)} \sum_{i=1}^{N} \Phi_{R,\,i} \Delta(A)_i = \frac{1}{c_{A_0}} \sum_{i=1}^{N} \Phi_{R,\,i} (c_{Ai} - c_{A,\,i-1}) =$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \Phi_{R,\,i} (x_A)_i. \qquad \text{(IV,84)}$$

La représentation graphique de la variation de la sélectivité φ_R avec le degré de transformation x_A (fig. IV-11) permet de choisir directement [6] le modèle optimal de réacteur en vue d'obtenir la sortie maximale Φ_R. Sur ce graphique, la sortie qui peut être obtenue dans un réacteur de déplacement idéal ou dans un réacteur à action périodique est déterminée par l'aire située sous la courbe entre x_{A_0} et x_A. Dans un modèle de réacteur de mélange idéal, la sortie est donnée par l'aire d'un rectangle dont le sommet supérieur droit est situé sur la courbe de sélectivité et dont la base a une largeur égale à la différence entre les degrés de transformation donnés.

Pour un modèle en cascade de réacteurs de mélange idéal, la sortie est numériquement égale à la somme des aires de rectangles qui ont chacun une base de largeur $x_{Ai} - x_{A,\,i-1}$ et un sommet situé sur la courbe de sélectivité, avec pour ordonnée φ_{Ri}, où R est le produit désiré. La plus grande des aires obtenues met en évidence le régime optimal de sortie.

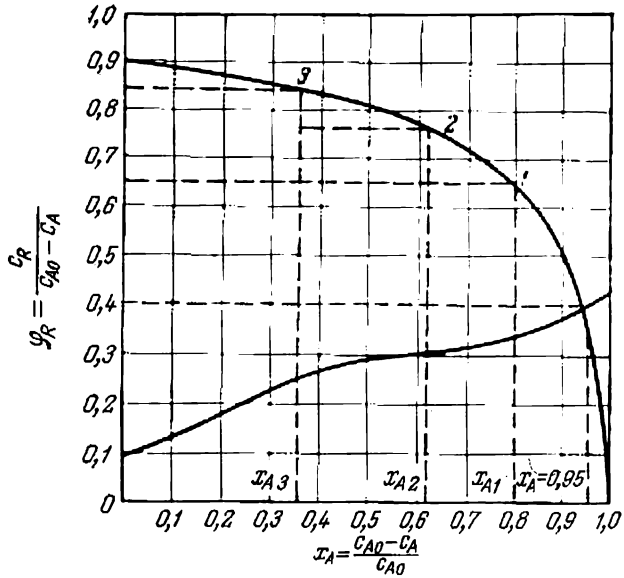


Fig. IV-11. Variation de la sélectivité en fonction du degré de transformation

Lorsque la sélectivité est une fonction décroissante du degré de transformation (courbe supérieure de la fig. IV-11), l'aire située sous la courbe sera la plus grande possible pour le réacteur de déplacement idéal. Si par contre la sélectivité est une fonction croissante (courbe inférieure de la fig. IV-11), la sortie la plus grande est atteinte dans le réacteur de mélange idéal. On peut réaliser la maximisation de cette sortie en choisissant de façon appropriée les degrés de transformation pour un nombre donné d'appareils de mélange idéal montés en cascade de réacteurs, ceci jusqu'à obtention du maximum de la somme des aires des rectangles.

La relation entre les aires des rectangles qui représentent des réacteurs de mélange idéal peut être utilisée de deux façons. Pour des réactions lentes, les composants doivent être introduits dans le réacteur qui est le premier dans le sens de la cascade ; dans ce cas, les aires relatives des rectangles donnent les volumes relatifs des réacteurs ou les temps de séjour correspondant aux sorties optimales. Pour des réactions rapides, il faut introduire un composant dans le réacteur qui est le premier dans le sens de la cascade, constituée par des réacteurs de même volume ; dans ce cas, les aires relatives des

rectangles donnent la fraction de réactif initial qui doit être introduite dans chaque réacteur.

Quand la courbe de sélectivité passe par un maximum, on a la possibilité de trouver la combinaison optimale de modèles de déplacement idéal et de mélange idéal et de choisir le degré de transformation relatif dans chaque réacteur, ou le temps de séjour relatif, ou encore l'agencement optimal des réacteurs (cf. p. 417).

6. Modèles de déplacement — mélange et de mélange — déplacement. Effet de glissement

Examinons comment varie, pour les modèles combinés les plus simples, le degré de transformation en fonction des paramètres de déplacement et de mélange [7, 8].

Modèle de déplacement — mélange (d — m). Les réactifs se meuvent d'abord suivant le principe du déplacement idéal, puis suivant celui du mélange idéal (fig. IV-12, a).

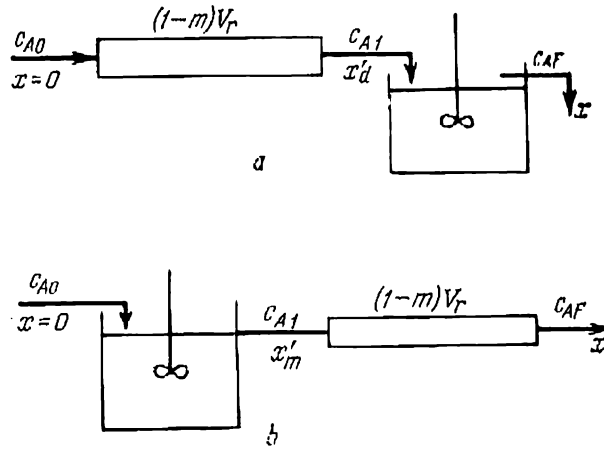


Fig. IV-12. Modèles combinés de réacteurs:
a — modèle de déplacement — mélange (d — m); b — modèle de mélange — déplacement (m — d)

Désignons par m la fraction du volume du réacteur dans laquelle se produit le mélange idéal; le volume de cette zone sera mV_r, et celui de la zone de déplacement idéal, $(1 - m)\ V_r$. On a alors, pour la zone de déplacement idéal, l'équation

$$(1-m)\frac{V_r}{V_v} = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{w_{rd}}. \qquad \text{(IV,85)}$$

De façon analogue, pour la zone de mélange idéal:

$$c_{A1} - c_{Af} = \frac{w_{rm} m V_r}{V_v}. \qquad \text{(IV,86)}$$

Les équations obtenues sont résolues conjointement pour un temps de séjour identique, en supposant que c_A corresponde à la concentration théoriquement réalisable à la sortie du réacteur de déplacement idéal.

Pour une réaction du premier ordre, on a :

$$\frac{c_{A0}}{c_{Ad}} = \left(1 + m \ln \frac{c_{A0}}{c_{A1}}\right)\left(\frac{c_{A0}}{c_{A1}}\right)^{1-m}, \qquad \text{(IV,87)}$$

$$x = 1 - \frac{(1-x_d)^{1-m}}{1 - \ln (1-x_d)^m}. \qquad \text{(IV,88)}$$

Pour une réaction du second ordre, on obtiendra :

$$m = \frac{x_d - x}{2x_d(1-x)}\left[1 + \sqrt{1 + 4\frac{1+x_d}{x_d - x}}\right], \qquad \text{(IV,89)}$$

où x_d est le degré de transformation escompté dans l'hypothèse d'un modèle de déplacement idéal.

Pour une réaction du second ordre à deux réactifs, du type $A + B \rightarrow$ produit, on a :

$$(1-x)\left[(M-1) + (M-x)\ln\left(\frac{M - x_d}{M(1-x_d)}\right)^m\right] = \frac{(M-1)^2}{M\left[\frac{M-x_d}{M(1-x_d)}\right]^{1-m}}, \qquad \text{(IV,90)}$$

où $M = c_{B0}/c_{A0}$.

Pour une réaction du troisième ordre, on trouve :

$$m^3 - \left\{\frac{4\left[0{,}25\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right)^2 - \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2\right]}{(c_{A0}/c_A)^2 - 1}\right\} m^2 -$$

$$- \left\{\frac{4\left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right)^2 - \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2\right]}{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right)^2 - 1\right]^2}\right\} m -$$

$$- \left\{\frac{4\left(\frac{c_A}{c_{Ak}}\right)^4\left[\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^2 - \left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)^2\right]}{\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right)^2 - 1\right]^3}\right\} = 0. \qquad \text{(IV,91)}$$

Pour une réaction d'ordre zéro, x est égal à x_d indépendamment de m ; par suite, le degré de transformation dépend seulement du temps de séjour total.

La fig. IV-13 représente la variation du degré de transformation avec la fraction de volume occupée par la zone de mélange idéal, ceci pour des réactions de divers ordres et dans un appareil fonctionnant suivant le modèle $(d - m)$; on suppose dans cette figure que dans le réacteur de déplacement idéal, x a atteint pour un même temps de séjour la valeur de 90 %. Il ressort du graphique que lorsque m augmente, le degré de transformation subit par comparaison avec le réacteur de déplacement idéal une diminution d'autant plus forte que l'ordre de la réaction est plus élevé.

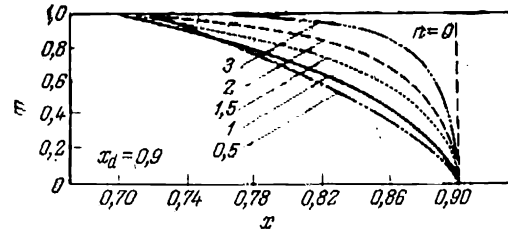


Fig. IV-13. Variation du degré de transformation avec la fraction de volume occupée par la zone de mélange, dans un modèle de déplacement — mélange et pour des réactions de différents ordres

Modèle de mélange — déplacement ($m - d$). D'après la fig. IV-12, *b*, on aura pour la zone de mélange:

$$c_{A_0} - c_{A1} = \frac{w_{rm} m V_r}{V_v}; \qquad \text{(IV,92)}$$

pour la zone de déplacement, on trouve:

$$-\int_{c_{A1}}^{c_{Ak}} \frac{dc}{w_{rd}} = \frac{(1-m)\,V_r}{V_v}. \qquad \text{(IV,93)}$$

Si le réacteur était de déplacement idéal, les concentrations à l'entrée et à la sortie c_d correspondraient au temps τ_d ou au V_r/V_v déterminé par l'équation (IV,34). En résolvant conjointement les équations (IV,34) et (IV,92), on obtient:

$$c_{A_0} = c_d + \frac{m}{n-1} c_{A1}^n \left(c_d^{1-n} - c_{A_0}^{1-n}\right). \qquad \text{(IV,94)}$$

En résolvant conjointement les équations (IV,34) et (IV,93), on trouve:

$$c_{A1}^{1-n} = c_{Ak}^{1-n} - (1-m)\left(c_d^{1-n} - c_{A_0}^{1-n}\right). \qquad \text{(IV,95)}$$

En combinant cette dernière équation avec l'équation (IV,92), on aboutit à la solution cherchée.

Pour une réaction du second ordre, on a:

$$m = \frac{(c_{A_0}/c_B - c_{A_0}/c_{Ak}) + \sqrt{c_{A_0}/c_B - c_{A_0}/c_{Ak}}}{c_{A_0}/c_B - 1}, \qquad \text{(IV,96)}$$

$$m = \frac{x_d - x}{x_d(1-x)} + \sqrt{\left[\frac{x_d - x}{x_d(1-x)}\right]\left[\frac{1-x_d}{x_d}\right]}. \qquad \text{(IV,97)}$$

Pour une réaction du second ordre du type $A + B \rightarrow$ produit, on trouve:

$$\frac{M}{M-1}\left\{1 - \frac{1-x}{M-x}\left[\frac{x-x_d}{M(1-x_d)}\right]^{1-m}\right\}^2 =$$

$$= 1 + \frac{1-x}{M-x}\left\{\ln\left[\frac{M-x_d}{M(1-x_d)}\right]^m - 1\right\}\left[\frac{M-x_d}{M(1-x_d)}\right]^{1-m}. \qquad \text{(IV,98)}$$

Pour une réaction d'ordre zéro, le résultat obtenu est le même que dans le modèle ($d - m$), puisque $x = x_d$ ne dépend pas du degré de transformation.

Pour d'autres ordres de réaction, nous aurons:

pour $n=0{,}5$,

$$m=\frac{\sqrt{\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1\right]\left\{\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1+2\left(\frac{c_{A_0}/c_d}{c_{A_0}/c_{Ak}}\right)^{0,5}\right]-\left(\frac{c_{A_0}/c_{Ak}-1}{c_{A_0}/c_{Ak}}\right)\frac{c_{A_0}}{c_d}\right\}}}{\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1}. \qquad \text{(IV,99)}$$

pour $n=1{,}5$,

$$m^3-3\left[\frac{(c_{A_0}/c_d)^{0,5}-1-(c_{A_0}/c_{Ak})^{0,5}}{(c_{A_0}/c_d)^{0,5}-1}\right]m^2+3m\left\{\frac{\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}-1\right)-\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1\right]\left[2\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}\right)^{0,5}-\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}+1\right]}{\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1\right]^2}\right\}-$$

$$-\left\{\frac{\left(3\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}-1\right)\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1\right]+\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1-3\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1\right]^2\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}\right)^{0,5}\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}-1\right)}{\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1\right]^3}\right\}=0, \qquad \text{(IV,100)}$$

pour $n=3$,

$$m^3-3\left[\frac{(c_{A_0}/c_d)^2-(c_{A_0}/c_{Ak})^2-0{,}25}{\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^2-1}\right]m^2+3\left\{\frac{\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^2-1\right]\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^2-2\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}\right)^2\right]\left[+\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}\right)^2-1\right]}{\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^{0,5}-1\right]^2}\right\}m-$$

$$-\left\{\frac{\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^2-1\right]\left\{\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}\right)^2\left[3\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}\right)^2-2\right]-\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^2-1\right]\left[3\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}\right)^2-\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^2\right]\right\}-\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}\right)^4\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_{Ak}}\right)^2-1\right]}{\left[\left(\frac{c_{A_0}}{c_d}\right)^2-1\right]}\right\}=0. \qquad \text{(IV,101)}$$

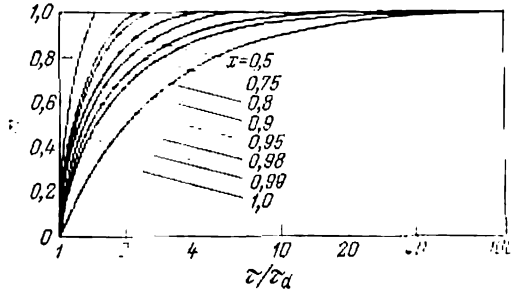


Fig. IV-14. Temps de séjour relatif dans les modèles de déplacement — mélange (d — m) et de mélange — déplacement (m — d) pour des réactions du premier ordre et pour différents degrés de transformation

La fig. IV-14 représente la variation du temps de séjour dans les réacteurs (d — m) et (m — d), rapporté au temps de séjour dans un réacteur de déplacement idéal.

La fig. IV-15 compare les modèles (d — m) et (m — d) sous le rapport du degré de transformation, du temps de séjour et de la dimension de la zone de mélange pour une valeur donnée de x.

L'effet de glissement consiste en ce qu'une partie des composants entrant dans le réacteur se rapproche de la bouche de sortie sans réagir. Cet effet devient particulièrement sensible dans les réacteurs à faible intensité de mélange.

La fig. IV-16 représente un réacteur à écoulement avec mélangeur, dans lequel on observe un glissement exprimé en fractions ($1 - z$) du volume V_v du liquide entrant dans l'appareil; z est la fraction de ce liquide qui traverse la zone de mélange intensif. Un mélange d'intensité faible provoque l'apparition de zones de stagnation.

D'après la fig. IV-16, on peut prendre en compte l'influence de l'effet de glissement de la manière suivante.

La fraction du volume où il y a mélange intense sera

$$m = \frac{c_{A_0} - c_{Ak}}{c_{A_0} - c_m} \frac{w_{rm}}{w_r}, \qquad \text{(IV,102)}$$

avec

$$w_{rm} = kc_m^n, \qquad \text{(IV,102a)}$$

$$w_r = k(c')^n. \qquad \text{(IV,102b)}$$

En vertu du bilan matériel, la concentration c' dans la zone de mélange idéal est déterminée par l'équation:

$$c' = \frac{c_{Ak} - (1 - z)\, c_{A_0}}{z}. \qquad \text{(IV,103)}$$

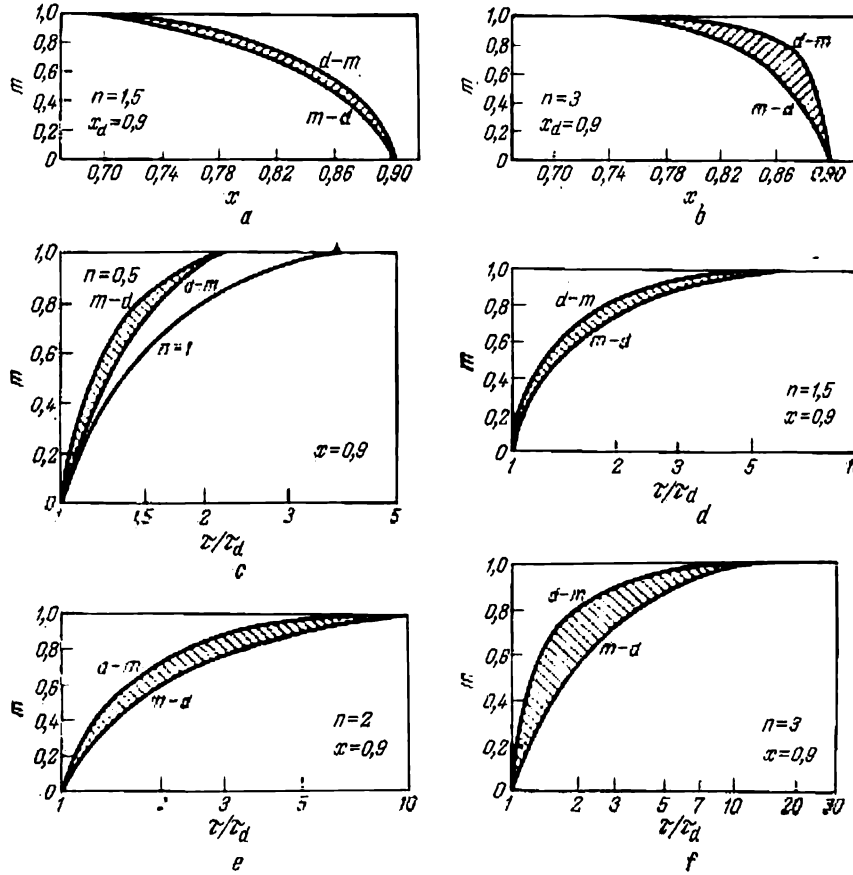


Fig. IV-15. Comparaison des modèles de déplacement — mélange (d — m) et de mélange — déplacement (m — d):

a, b — variation de x avec la grandeur m pour un temps de séjour correspondant à $x_d = 0{,}9$ $n = 1{,}5$ et $n = 3$); c à f — variation du temps de séjour relatif τ/τ_d avec la grandeur m pour $x = 0{,}9$ et pour des réactions d'ordres différents

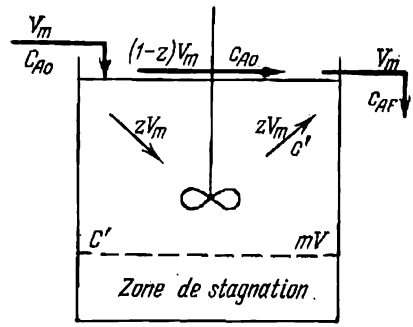


Fig. IV-16. Modèle avec glissement

En portant (IV,102a), (IV,102b) et (IV,103) dans l'équation (IV,102), nous obtiendrons:

$$m = \left(\frac{c_{A_0}/c_{Ak}}{c_{A_0}/c_m}\right)^{n-1} \left[\frac{(c_{A_0}/c_{Ak}-1)}{c_{A_0}/c_m-1}\right] \left[\frac{z}{1-(1-z)-c_{A_0}/c_{Ak}}\right]^n, \tag{IV,104}$$

$$m = \frac{x}{x_m}\left[\frac{z(1-x_m)}{z-x}\right]^n, \tag{IV,105}$$

où x_m est le degré de transformation qui peut être obtenu dans le réacteur de mélange idéal.

L'équation (IV,105), appliquée à des réactions d'ordres divers, permet de tirer les conclusions suivantes. Pour $n = 0$, l'effet de glissement n'a plus de signification:

$$m = \frac{x}{x_m}, \tag{IV,106}$$

ce qui signifie que le degré de transformation dépend seulement du volume de mélange effectif.

Pour $n = 0{,}5$, on a:

$$m = \frac{x}{x_m}\sqrt{\frac{z(1-z)}{z-x}}; \tag{IV,107}$$

pour $n = 1$:

$$m = \frac{x}{x_m}\cdot\frac{z(1-x_m)}{z-x}; \tag{IV,108}$$

pour $n = 1{,}5$:

$$m = \frac{x}{x_m}\left[\frac{z(1-x_m)}{z-x}\right]^{1,5}; \tag{IV,109}$$

pour $n = 2$:

$$m = \frac{x}{x_m}\left[\frac{z(1-x_m)}{z-x}\right]^2; \tag{IV,110}$$

si $M = c_{B_0}/c_{A_0}$:

$$m = \frac{x}{x_m}\cdot\frac{z^2(1-x_m)(M-x_m)}{(zM-x)(z-x)}; \tag{IV,111}$$

pour $n = 3$:

$$m = \frac{x}{x_m}\left[\frac{z(1-x_m)}{z-x}\right]^3. \tag{IV,112}$$

La variation du degré de transformation en fonction des dimensions des zones de mélange et de glissement est représentée fig. IV-17 pour des réactions de différents ordres et pour $x_m = 0{,}9$.

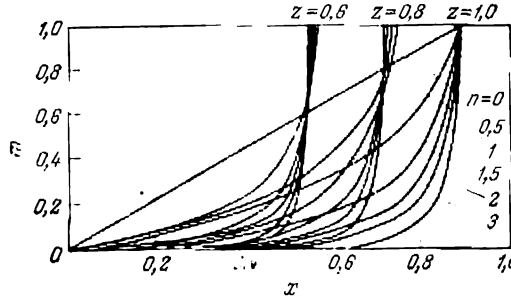


Fig. IV-17. Variation du degré de transformation en fonction des dimensions des zones de mélange et de glissement pour des réactions de différents ordres et pour un temps de séjour correspondant à $x_m = 0{,}9$

7. Calcul de réacteurs par la courbe de réponse avec prise en compte de l'état macroscopique du système

Pour construire un modèle où il y a mélange, il n'est pas suffisant de connaître la cinétique et le type des courbes de sortie (réponse du système) caractérisant le temps de séjour des particules dans le réacteur. Pour expliquer le mécanisme du mélange dans ce réacteur, il faut encore connaître le niveau où se produit le mélange dans le système (micro- ou macro-niveau), car c'est de cela que dépend l'interaction chimique.

Par *mélange au micro-niveau*, ou *état microscopique du système*, on comprend un mélange au niveau des molécules individuelles. Pour chaque molécule distincte, le surplus de molécules qui est entré dans l'appareil en même temps qu'elle ne se trouve pas dans le voisinage de cette molécule. Le liquide introduit subit une dispersion à l'état moléculaire en un temps bien inférieur au temps moyen de séjour τ. Le système est chimiquement homogène.

Par *mélange au macro-niveau*, ou *état macroscopique du système*, on comprend un mélange au niveau des agrégats de molécules. Le liquide introduit se répartit en agrégats distincts, qui sont à leur tour répartis dans tout le volume de l'appareil. Le système reste en état de séparation complète (ségrégation).

Le niveau de l'état du système est caractérisé par ce qu'on appelle le degré de séparation I, ou degré de ségrégation. Cette notion nécessite d'introduire les idées de concentration « en un point » et d'« âge du liquide en un point »[9] : il s'agit de la moyenne de la concentration ou de l'âge sur un domaine très petit en comparaison non seulement de tout le système, mais encore des dimensions des agrégats de molécules, et cependant assez grand pour contenir beaucoup de molécules.

Nous définirons l'âge d'une molécule comme le temps τ qui

s'est écoulé depuis le moment où la molécule est parvenue dans le système. On peut alors calculer la variance de l'âge de toutes les molécules du système, c'est-à-dire l'écart quadratique moyen des âges des molécules à l'âge moyen :

$$\mathrm{Var}\ \tau = \overline{(\tau - \bar{\tau})^2}, \qquad \text{(IV,113)}$$

où $\bar{\tau}$ est l'âge moyen de toutes les molécules se trouvant dans le système à un instant donné ; le trait supérieur commun désigne la moyenne sur toutes les molécules.

Notons par τ_p, pour chaque « point », l'âge moyen des molécules en ce point ; la variance de l'âge peut alors servir à mesurer le degré de ségrégation :

$$\mathrm{Var}\ \tau_p = \overline{(\tau_p - \bar{\tau})^2}, \qquad \text{(IV,114)}$$

où le trait supérieur commun désigne la moyenne sur tous les points.

Lorsqu'il y a mélange au niveau moléculaire, l'âge moyen de toutes les molécules est le même en chaque point et est égal à l'âge moyen de toutes les molécules dans le système ; alors, la variance de l'âge en les différents points est nulle. Si le mélange se réalise au niveau macroscopique, c'est-à-dire si le système est complètement séparé, la variance de l'âge en les points du système est égale à celle de l'âge de toutes les molécules :

$$I = \frac{\mathrm{Var}\ \tau_p}{\mathrm{Var}\ \tau} = 1. \qquad \text{(IV,115)}$$

Pour tout autre niveau de séparation, I sera inférieur à un :

$$I = \frac{\mathrm{Var}\ \tau_p}{\mathrm{Var}\ \tau} = \frac{\overline{(\tau_p - \bar{\tau})^2}}{\overline{(\tau - \bar{\tau})^2}} \qquad \text{(IV,116)}$$

A la valeur limite $I = 0$ correspond l'état de mélange le plus grand possible.

Pour un système dont la distribution du temps de séjour est analogue à celle du modèle de mélange idéal, la grandeur I peut se situer entre zéro (mélange au niveau moléculaire) et l'unité (cas de la séparation complète). Pour un système qui correspond à un modèle de déplacement idéal, où les particules de courant ne se mélangent pas, le degré de ségrégation atteint sa valeur maximale $I = 1$.

Voyons l'influence du niveau de mélange, ou état du système, sur le degré de transformation dans les réacteurs. Nous examinerons pour cela les schémas de disposition de deux réacteurs correspondant aux deux modèles extrêmes — déplacement idéal et mélange idéal —, associés en série (fig. IV-18).

Ces schémas diffèrent par le fait que le mélange se produit au dernier stade pour le schéma *a*, et au premier pour le schéma *b*. La distribution totale du temps de séjour est la même pour les

deux schémas (cf. fig. IV-18) : on obtient une fonction delta pour la zone de déplacement (d) et une exponentielle pour la zone de mélange (m).

Considérons maintenant ces deux systèmes uniquement comme des appareils à écoulement (pas de réaction chimique), dont on se servirait, par exemple, pour atténuer les oscillations de température et de concentration dans un courant permanent de liquide ; alors, ils auront un effet parfaitement identique. Il en va autrement si le mélange des éléments du liquide s'accompagne d'une réaction chimique. Bien que les deux systèmes considérés aient le même degré total de mélange, c'est au premier stade de la réaction que le mélange a lieu dans le second schéma, alors qu'il se produit au dernier stade dans le premier schéma. Ceci conduira naturellement à des différences dans les sorties de produit hors des systèmes décrits. Si la réaction est isotherme et d'ordre supérieur à un, la conversion la plus élevée est obtenue dans le premier schéma de disposition de l'appareil. D'après ce qui précède, on atteint un degré de séparation plus élevé dans le réacteur d que dans le réacteur m ($I_d > I_m$).

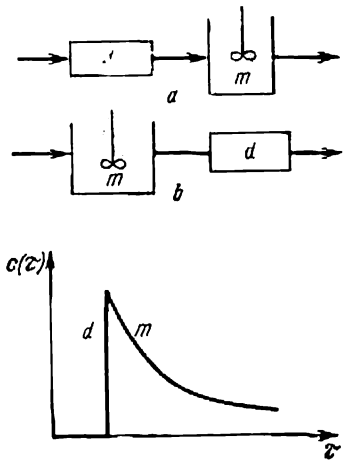


Fig. IV-18. Mélange aux premier (b) et dernier (a) stades de la réaction

En s'appuyant sur ce qui a été dit plus haut, on peut interpréter d'une autre manière l'influence du degré de mélange [10]. Imaginons un réacteur à séparation complète, constitué d'un long tuyau dans lequel on suppose un courant du type piston (déplacement idéal), avec un grand nombre de sorties latérales situées à petite distance l'une de l'autre (fig. IV-19). Le courant qui traverse ces sorties latérales est choisi de telle manière que la distribution du temps de séjour pour le système soit la même que celle du temps de séjour que l'on étudie.

On suppose en outre que le volume des dérivations latérales est négligeable. Dans un tel système, on peut prendre comme point un fragment très court de la longueur du tuyau. Il est clair que la distribution d'âge est en chaque point excessivement étroite et que le système ne présente pas de mélange, à l'exception du mélange à la sortie commune. De la sorte, les molécules d'âges différents se mélangent aussi tard que possible, c'est-à-dire au point A (fig. IV-19, a).

A partir de ce premier système à écoulement, qui est complètement séparé, on peut imaginer un second système à écoulement, qui sera un système à mélange maximal et s'obtiendra par simple

inversion du courant. On aura alors de nombreuses entrées et une seule sortie (fig. IV-19, *b*). On suppose que le mélange dans la direction radiale est idéal et tel que le liquide introduit se disperse immédiatement sur toute la longueur du tuyau. Chaque molécule, une fois entrée dans le système, se mélange avec les autres molécules, qui quittent le système en même temps. De la sorte, le mélange des molécules a lieu aussi tôt qu'il est possible. C'est là, par définition, l'état de « mélange maximal possible », qui est l'opposé de la notion de ségrégation complète.

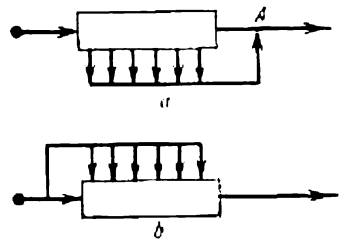


Fig. IV-19. Réacteur de déplacement avec dérivations latérales (*a*) et réacteur à mélange maximal (*b*)

En faisant le bilan de ce qui a été dit, nous aboutirons à la conclusion suivante, qui est très importante. *Pour calculer un réacteur chimique, il faut connaître* : 1) *la cinétique de la réaction* ; 2) *la fonction de réponse du système ou la courbe de distribution du temps de séjour* ; 3) *les propriétés du système* : *existence d'un macro- ou d'un micro-système* ; 4) *les renseignements nécessaires sur le mélange aux stades du début et de la fin de la réaction.*

La cinétique classique étudie les transformations chimiques au micro-niveau, de sorte que les systèmes qu'elle considère sont des micro-systèmes. Tout ce qui a été dit auparavant sur le calcul des transformations chimiques dans différents modèles de réacteurs se rapporte aux micro-systèmes.

Nous examinerons maintenant le calcul des réacteurs chimiques au macro-niveau pour les deux modèles extrêmes : déplacement idéal et mélange idéal.

Réacteur à action périodique (réacteur de déplacement idéal dans le temps). Supposons qu'un réacteur soit rempli d'un liquide contenant le réactif *A* à l'état macroscopique. Chaque agrégat de molécules de liquide se comporte lui-même comme un petit réacteur à action périodique ; de ce fait, le degré de transformation est le même dans tous les agrégats, et l'on obtiendra un résultat identique au cas d'un réacteur rempli de liquide à l'état microscopique. Donc, pour les processus périodiques, l'état de l'agrégation ne change pas et n'agit pas sur le degré de transformation ou de distribution.

Réacteur de déplacement idéal. Dans ce cas, le courant est complètement séparé en agrégats de molécules, et la transformation se passera donc dans un agrégat de la même manière que dans le cas précédent. En d'autres termes, pour un réacteur de déplacement idéal, les états micro et macroscopique du liquide correspondent exactement à la même transformation.

Réacteur de mélange idéal. Lorsque le liquide est introduit à l'état macroscopique, la concentration du réactif dans les agrégats de molécules diminue, tout comme dans un réacteur à action périodique, et n'atteint pas tout de suite sa valeur minimale à la sortie, ce qui serait caractéristique de l'état microscopique. La concentration du réactif varie en fonction de la durée de son séjour dans l'appareil, durée que détermine la courbe de réponse.

Pour un réacteur de mélange idéal, la fonction de réponse, d'après l'équation (II,36), se présente sous la forme:

$$C(\tau) = \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}}. \qquad \text{(IV,117)}$$

D'après l'équation (IV,73), la concentration moyenne $\bar{c}_A$ du réactif à la sortie de l'appareil est donnée par:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A_0}} = 1 - x_A = \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A_0}}\right)_{\text{pér}} c(\tau)\, d\tau = \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A_0}}\right)_{\text{pér}} \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}}\, d\tau, \qquad \text{(IV,118)}$$

où $(c_A/c_{A0})_{\text{pér}}$ est la proportion des concentrations finale et initiale du réactif pour un réacteur à action périodique.

Nous utiliserons l'équation (IV,118) pour trouver le degré de transformation au macro-niveau dans le cas d'une réaction du premier ordre. D'après ce qui précède, on peut écrire (cf. tableau IV-3), pour un réacteur à action périodique (réacteur de déplacement idéal):

$$\left(\frac{c_A}{c_{A_0}}\right)_{\text{pér}} = e^{-k\tau}. \qquad \text{(IV,119)}$$

En portant cette équation dans (IV,118), nous trouverons:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A_0}} = \frac{1}{\bar{\tau}} \int_0^\infty e^{-k\tau} e^{-\tau/\bar{\tau}}\, d\tau, \qquad \text{(IV,120)}$$

d'où, après intégration:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A_0}} = \frac{1}{1 + k\bar{\tau}}, \qquad \text{(IV,121)}$$

ce qui coïncide avec l'équation relative à un réacteur de mélange idéal au micro-niveau (tableau IV-4).

Ainsi, pour les systèmes linéaires (réaction du premier ordre), le degré de ségrégation I n'exerce pas d'influence sur le degré de

transformation ; autrement dit, le réacteur de mélange idéal donne les mêmes sorties pour les micro- et les macro-systèmes.

L'influence sur le degré de transformation de la condition d'état du système (micro- ou macro-état) est très sensible pour les systèmes non linéaires en réacteur de mélange idéal (cf. tableau IV-4 et fig. IV-20).

Il ressort de la fig. IV-20 que pour un même degré de transformation, le volume d'un réacteur de mélange idéal est plus grand (plus petit) pour un macro-système que pour un micro-système dans le cas de réaction d'ordre inférieur (supérieur) à l'unité. Autrement dit, lorsque la ségrégation augmente, l'efficacité du réacteur de mélange idéal croît (décroît) pour les réactions dont l'ordre est plus grand (plus petit) que un. Si pour le réacteur en question la fonction de réponse est voisine de celle du modèle de déplacement idéal, le degré de ségrégation n'influe pas sur le degré de transformation.

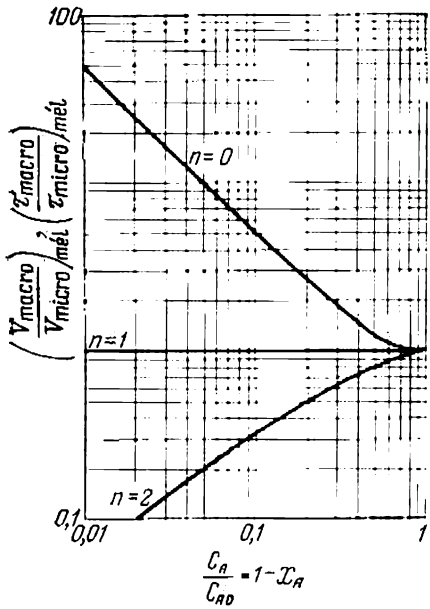


Fig. IV-20. Influence du niveau de mélange sur le volume nécessaire à un réacteur de mélange pour des réactions d'ordres divers

En se fondant sur ce qui a été dit, nous formulerons maintenant quelques conclusions générales :

1. Prendre en compte le degré de ségrégation et le mélange maximal possible n'a de sens que pour des systèmes homogènes, puisque les systèmes hétérogènes sont toujours complètement séparés, c'est-à-dire se trouvent toujours au macro-niveau.

2. Prendre en compte le degré de ségrégation et le mélange maximal possible n'a de sens que pour des réacteurs à écoulement avec mélangeurs ; ceci s'explique par le fait que dans les appareils fonctionnant suivant le principe du déplacement idéal, les courants sont toujours complètement séparés, c'est-à-dire se trouvent au macro-niveau : les molécules du milieu, en effet, lorsqu'elles entrent dans le réacteur de déplacement, se mélangent aussitôt en raison du mélange radial.

3. Dans le cas de réactions du premier ordre en système homogène, le degré de transformation, pour les réacteurs à écoulement avec mélangeur, ne dépend pas du niveau de mélange. Dans les réactions d'ordre supérieur (inférieur) à un, la vitesse moyenne du

Tableau IV-4

Fraction de produit non transformée et degré de transformation pour les états macro et microscopique dans les modèles idéaux de réacteurs [6]

Ordre de la réaction	Déplacement idéal	Mélange idéal	
	micro- ou macro-état	micro-état	macro-état
0	$\frac{c}{c_0}=1-\frac{k\tau}{c_0}$ pour $\frac{k\tau}{c_0}\leqslant 1$ $c=0$ pour $\frac{k\tau}{c_0}\geqslant 1$	$\frac{c}{c_0}=1-\frac{k\tau}{c_0}$ pour $\frac{k\tau}{c_0}\leqslant 1$ $c=0$ pour $\frac{k\tau}{c_0}\geqslant 1$	$\frac{c}{c_0}=1-\frac{k\tau}{c_0}+\frac{k\tau}{c_0}e^{-\frac{c_0}{k\tau}}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{k\tau}{c_0^2}=2(1-\sqrt{1-x})$	$\frac{k\tau}{c_0^{1/2}}=\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	$x=\frac{k\tau}{c_0^{1/2}}-\frac{1}{2}\cdot\frac{k^2\tau^2}{c_0}+$ $+\frac{1}{2}\cdot\frac{k^2\tau^2}{c_0}e^{-\frac{2c_0^{1/2}}{k\tau}}$; $0\leqslant\frac{k\tau}{c_0^{1/2}}\leqslant 2$

1	$\frac{c}{c_0}=e^{-k\tau}$; $k\tau=\ln\frac{1}{1-x}$	$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{1+k\tau}$; $k\tau=\frac{x}{1-x}$	$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{1+k\tau}$; $k\tau=\frac{x}{1-x}$
2	$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{1+c_0k\tau}$; $kc_0\tau=\frac{x}{1-x}$	$\frac{c}{c_0}=\frac{-1\pm\sqrt{1+4c_0k\tau}}{2c_0k\tau}$; $kc_0\tau=\frac{x}{(1-x)^2}$	$\frac{c}{c_0}=-\frac{e^{1/c_0k\tau}}{c_0k\tau}Ei\left(-\frac{1}{c_0k\tau}\right)$; $Ei\left(-\frac{1}{c_0k\tau}\right)$: intégrale exponentielle $x=1-e^{1/c_0k\tau}Ei\left(-\frac{1}{c_0k\tau}\right)$
n	$\frac{c}{c_0}=[1+(n-1)c_0^{n-1}k\tau]^{\frac{1}{1-n}}$ $x=1-[1+(n-1)c_0^{n-1}k\tau]^{\frac{1}{1-n}}$	$\left(\frac{c}{c_0}\right)^n c_0^{n-1}k\tau+\frac{c}{c_0}-1=0$ $x=\frac{c^n}{c_0}k\tau$	$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{\tau}\int_0^\infty[1+(n-1)c_0^{n-1}k\tau]^{\frac{1}{1-n}}\times$ $\times e^{\frac{\tau}{\tau}}d\tau$

processus est la plus grande (la plus petite) pour l'état de ségrégation complète.

4. Dans un réacteur de déplacement idéal à écoulement, on obtient toujours un degré de transformation plus élevé que dans les réacteurs de mélange idéal à écoulement au niveau de ségrégation maximale ou minimale.

Calcul d'une cascade de réacteurs à niveaux de mélange différents

Ce calcul sera fait sur l'exemple d'une réaction $A \rightarrow$ produits conduite en conditions isothermes (on prend constante la densité du liquide) [11]. En partant du bilan matériel en conditions stationnaires, écrivons les relations sans dimensions relatives au $m^{\text{ème}}$ réacteur de la cascade (m quelconque):

$$x_m = k_m (c_{A0})^{n-1} \tau_m \text{ (réacteur à action périodique)}, \qquad \text{(IV,122)}$$

$$x_m = k_m (c_{A0})^{n-1} \left(\frac{l}{w}\right)_m \text{ (m réacteurs à écoulement)}, \qquad \text{(IV,123)}$$

$$\frac{l}{w} = \frac{V_r}{V_s} \text{ (pour des appareils à mélangeurs)}, \qquad \text{(IV,124)}$$

$$y_m = \frac{c_{Am}}{c_{A0}} \text{ (concentration sans dimensions)}. \qquad \text{(IV,125)}$$

Pour les réactions dont l'ordre n diffère de 1, on obtiendra les formules de calcul suivantes:

1. Courant de type piston ou réacteur à action périodique:

$$-\frac{dy_m}{dx_m} = (y_m)^n, \qquad \text{(IV,126)}$$

$$-\int_{y_{m-1}}^{y_m} \frac{dy_m}{(y_m)^n} = \int_0^{x_m} dx_m, \qquad \text{(IV,127)}$$

d'où

$$\frac{1}{x_m (y_m)^{n-1}} = (n-1) + \frac{1}{x_m (y_{m-1})^{n-1}}. \qquad \text{(IV,128)}$$

2. Mélange microscopique total:

$$y_{m-1} - y_m = x_m (y_m)^n \qquad \text{(IV,129)}$$

ou

$$[x_m (y_m)^{n-1} + 1]^{n-1} x_m (y_m)^{n-1} = x_m (y_{m-1})^{n-1}. \qquad \text{(IV,130)}$$

3. Mélange macroscopique total (mélange en état de ségrégation):

$$[x_m (\bar{y}_m)^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}} = \int_0^\infty \{[x_m (y_m)^{n-1}]_{\text{pér}}^{\frac{1}{n-1}}\} e(\tau)\, d\tau, \qquad \text{(IV,131)}$$

où y_m est la concentration moyenne sans dimensions pour les réacteurs micropériodiques $\overline{(c/c_0)}$ et $e(\tau)$ la fonction de distribution à la sortie pour le modèle de mélange idéal.

De là

$$[x_m(\overline{y}_m)^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}} = \int_0^\infty \left\{\left[x_m(y_{m-1})^{n-1}\left(\frac{w\tau}{l}\right)\right]^{-1} + n - 1\right\}^{-\frac{1}{n-1}} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{w\tau}{l}\right) d\left(\frac{w\tau}{l}\right). \qquad \text{(IV,132)}$$

Lorsqu'il y a mélange à l'état de ségrégation, le temps requis pour obtenir une conversion totale dans chaque réacteur micropériodique est borné supérieurement pour les réactions d'ordre inférieur à un; il peut être déterminé, à partir de l'équation de la vitesse, comme le temps pour lequel la concentration du réacteur s'annule, soit:

$$(\tau_{\max})_m = \frac{(c_{A(m-1)})^{1-n}}{(1-n)\,k_m}. \qquad \text{(IV,133)}$$

Si l'on prend $z = \frac{w\tau}{l}$, alors

$$(z_{\max})_m = \left(\frac{w\tau_{\max}}{l}\right)_m = \frac{(y_{m-1})^{1-n}}{(1-n)\,x_m\,[x_m(\overline{y}_m)]^{\frac{1}{n-1}}} =$$

$$= \int_0^{(z_{\max})_m} \{[x_m(y_{m-1})^{n-1}z]^{-1} + n - 1\}^{-\frac{1}{n-1}} \exp(-z)\,dz. \qquad \text{(IV,134)}$$

Si par exemple la réaction est d'ordre zéro, on a $(z_{\max})_m = y_{m-1}/x_m$. D'où, après intégration et multiplication:

$$\frac{y_m}{x_m} = \exp\left[-\frac{y_{m-1}}{x_m}\right] - 1 + \frac{y_{m-1}}{x_m}. \qquad \text{(IV,135)}$$

4. Courant laminaire en état de ségrégation (pas de diffusion radiale). Le temps de distribution à la sortie est

$$e(\tau) = \frac{1}{2}\left(\frac{w\tau}{l}\right)^{-3} d\left(\frac{w\tau}{l}\right) = \frac{1}{2}(z^{-3}\,dz). \qquad \text{(IV,136)}$$

Alors

$$[x_m(\overline{y}_m)^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}} = \int_{\tau_0}^\infty \{[x_m(y_m)^{n-1}]_{\text{pér}}\}^{\frac{1}{n-1}} e(\tau)\,d\tau, \qquad \text{(IV,137)}$$

où $\tau_0 = l/2w$ est le temps de séjour minimal, correspondant à la vitesse maximale au centre du tuyau.

En passant à la variable $z = w\tau/l$, on trouvera:

$$[x_m(y_m)^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}} = \frac{1}{2}\int_{1/2}^{z_{\max}} \{[x_m(y_{m-1})^{n-1}z]^{-1} + n - 1\}^{-\frac{1}{n-1}} z^{-3}\,dz. \qquad \text{(IV,138)}$$

Ordre de la réaction n	Courant de type piston ou réacteur à action périodique	Mélange microscopique total
$n=0$ $\frac{1}{x_m (y_m)^{-1}}$	$\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-1}} - 1$ $x_m (y_{m-1})^{-1} < 1$	$\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-1}} - 1$ $x_m (y_{m-1})^{-1} < 1$
$n=\frac{1}{2}$ $\frac{1}{x_m (y_m)^{-0,5}}$	$\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-0,5}} - 0,5$ $x_m (y_{m-1})^{-0,5} < 2$	$-\frac{1}{2} + \left\{ \frac{1}{4} + \frac{1}{[x_m (y_{m-1})^{-0,5}]^2} \right\}^{1/2}$
$n=1$ y_m/y_{m-1}	$\exp(-x_m)$	$1/(1+x_m)$
$n=2$ $x_m y_m$	$\frac{x_m y_{m-1}}{(x_m y_{m-1})+1}$	$-\frac{1}{2} + \left[\frac{1}{4} + x_m y_{m-1} \right]^{\frac{1}{2}}$

Les relations finales obtenues par intégration des équations ci-dessus sont données dans le tableau IV-5.

Comme il résulte de ce tableau, le rapport y_m/y_{m-1} est fonction seulement de x_m. Donc, la valeur finale y_F de y après k échelons de la cascade peut s'obtenir par simple multiplication des rapports en y calculés pour chaque valeur de x_m.

Les fig. IV-21 à IV-24 représentent les graphiques de calcul d'une cascade de réacteurs pour différents régimes de mélange.

Lorsque la cinétique est non linéaire, on introduit un coefficient de correction $f_m = x_m/x_{m-1}$ ou $f_m = x_{m-1}/x_m$, par lequel il faut multiplier la valeur de sortie du $(m-1)^{\text{ème}}$ réacteur pour obtenir la nouvelle valeur à l'entrée du $m^{\text{ème}}$ réacteur. Pour des réactions du premier ordre, on calcule le nouveau temps sans dimensions x_m; aux rapports y_m/y_{m-1} correspondent par suite les nouvelles valeurs du degré de conversion exigé.

Les graphiques IV-21 à IV-24 peuvent aussi être utilisés pour

Tableau IV-5

avec niveaux de mélange différents

	Mélange macroscopique total	Courant laminaire en état de ségrégation (pas de mélange longitudinal)
	$\exp\left[\frac{-1}{x_m (y_{m-1})^{-1}}\right]-1+\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-1}}$	$\frac{x_m (y_{m-1})^{-1}}{4}+\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-1}}-1$ $x_m (y_{m-1})^{-1}<2$
	$\left\{\frac{1}{[x_m (y_{m-1})^{-0,5}]^2}-\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-0,5}}+\right.$ $\left.+\frac{1}{2}\left(1-\exp\left[\frac{-2}{x_m (y_{m-1})^{-0,5}}\right]\right)\right\}^{1/2}$	$\left\{\frac{1}{[x_m (y_{m-1})^{-0,5}]^2}-\frac{1}{x_m (y_{m-1})^{-0,5}}+\right.$ $\left.+\frac{1}{8}\ln\left[\frac{4}{x_m (y_{m-1})^{0,3}}\right]+\frac{3}{16}\right\}^{1/2}$
	$1/(1+x_m)$	$(x_m/2)^2[-\mathrm{Ei}(-x_m/2]$
	$\exp\left(\frac{1}{x_m y_{m-1}}\right)\left[-\mathrm{Ei}\left(\frac{-1}{x_m y_{m-1}}\right)\right]$	$(x_m y_{m-1})^3 \ln\left[\frac{2+(x_m y_{m-1})}{x_m y_{m-1}}\right]^{1/2}-$ $-(x_m y_{m-1})^2+x_m y_{m-1}$

le calcul d'une cascade à entrées latérales entre les réacteurs quand les entrées sont décrites par des relations sans dimensions.

Exemple IV-4. Dans une cascade formée de deux réacteurs de même volume a lieu à 60 °C une réaction d'éthérification de l'alcool éthylique par l'anhydride acitique en présence de chlorure de carbone. La réaction est du second ordre ($n = 2$) ; la constante de vitesse est $k = 3{,}768 \cdot 10^{-2}$ g^{-1}·moles^{-1}·mn^{-1}. Le temps de séjour des réactifs dans chaque réacteur est $V_r/V_{mn} = 25$ mn ; celui du produit dans le tuyau de dégagement est égal à 10 mn. On admet que le micro-mélange total est atteint dans les réacteurs et qu'un écoulement de type piston a lieu dans le tuyau qui conduit le produit dans le collecteur. Déterminer le degré de transformation à la sortie du tuyau dans le collecteur en négligeant la conversion de l'alcool éthylique dans les raccords entre réacteurs.

S o l u t i o n. 1. Nous aurons pour l'entrée dans le premier réacteur :

$$x_1 y_0 = \left[k_1 c_{A_0}\left(\frac{V_r}{V_{mn}}\right)_1\right]\left(\frac{c_{A_0}}{c_{A_0}}\right) = (3{,}768 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 25)\left(\frac{1}{1}\right) = 0{,}944.$$

Pour rendre le calcul plus clair, nous construirons le graphique IV-25 en nous servant de la fig. IV-24, après avoir pris la diagonale comme courbe limite.

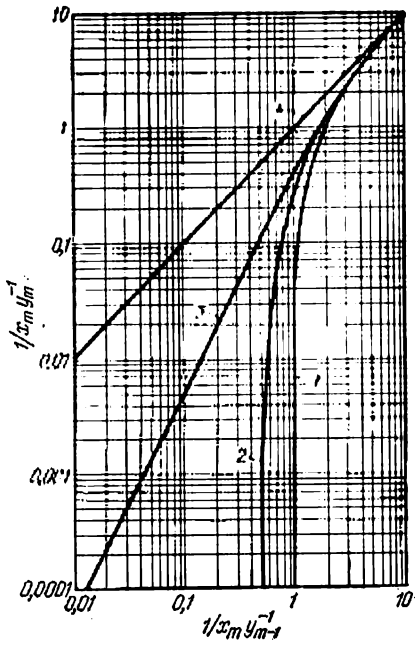


Fig. IV-21. Niveau de mélange dans une cascade de réacteurs pour $n = 0$:

1 — courant de type piston ou micro-mélange total; 2 — courant laminaire en état de ségrégation; 3 — mélange total en état de ségrégation; 4 — courbe limite (diagonale)

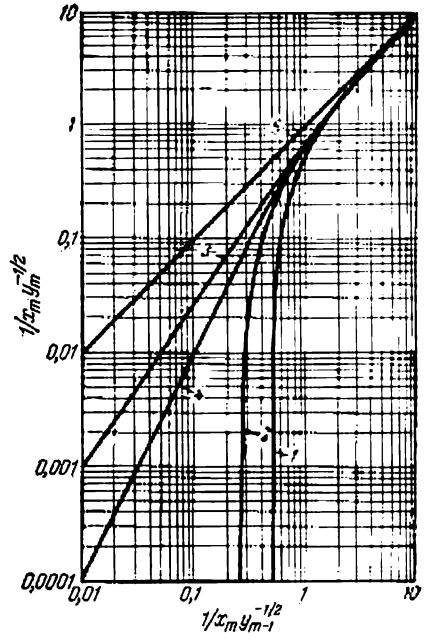


Fig. IV-22. Niveau de mélange dans une cascade de réacteurs pour $n = 1/2$:

1 — courant de type piston ou réacteur à action périodique; 2 — courant laminaire en état de ségrégation; 3 — mélange total en état de ségrégation; 4 — micro-mélange total; 5 — courbe limite (diagonale)

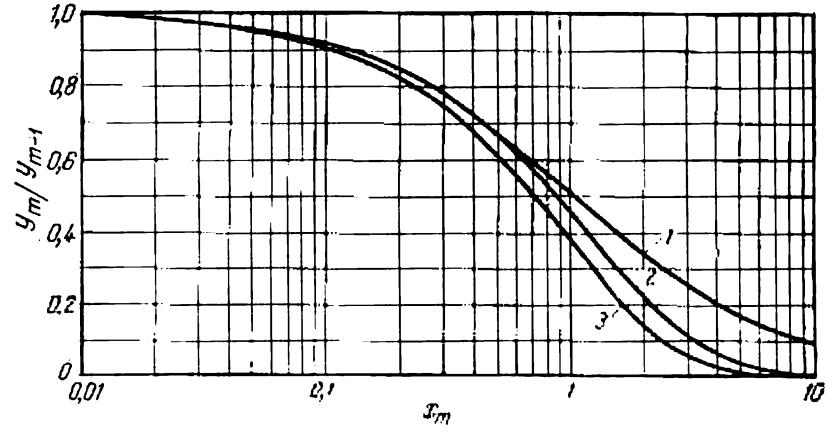


Fig. IV-23. Niveau de mélange dans une cascade de réacteurs pour $n = 1$:

1 — micro-mélange total ou mélange total en état de ségrégation; 2 — courant laminaire en état de ségrégation; 3 — courant de type piston ou réacteur à action périodique

Le graphique IV-24 permet d'obtenir de nouveau la valeur de la grandeur d'entrée pour le second réacteur : $x_2y_2 = 0{,}42$. Quand la cascade comporte un grand nombre de réacteurs, on peut, en poursuivant cette construction par échelons, trouver la valeur de x_3y_3 et ainsi de suite (cf. fig. IV-25).

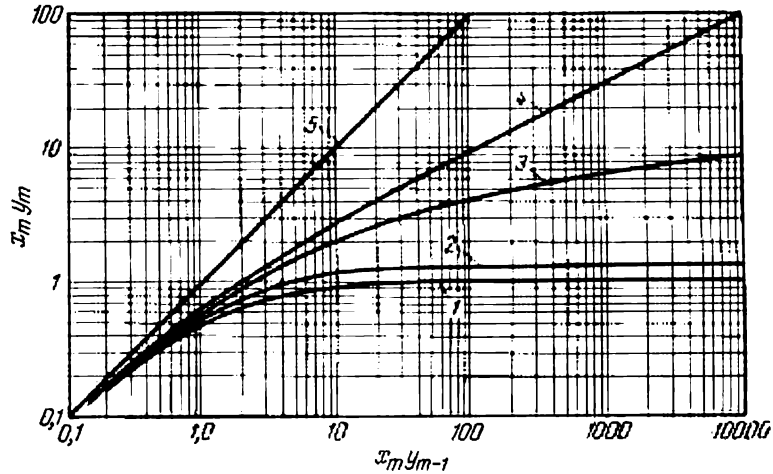


Fig. IV-24. Niveau de mélange dans une cascade de réacteurs pour $n = 2$:

1 — courant de type piston ou réacteur à action périodique ; 2 — courant laminaire en état de ségrégation ; 3 — mélange en état de ségrégation totale ; 4 — micro-mélange total ; 5 — courbe limite (diagonale)

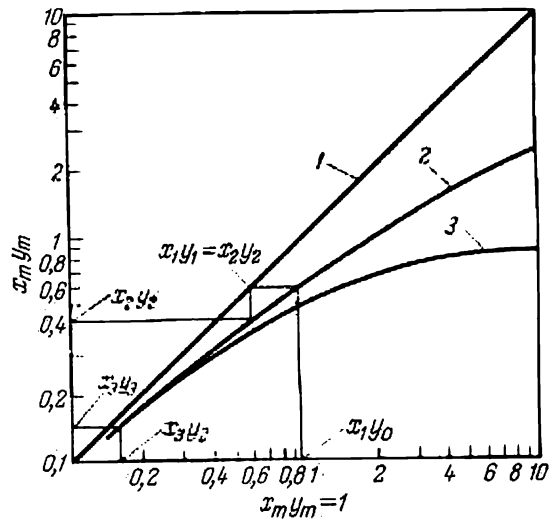


Fig. IV-25. Calcul du nombre d'échelons dans une cascade de réacteurs pour différents niveaux de mélange :

1 — courbe limite ; 2 — micro-mélange total ; 3 — courant de type piston (réacteur à action périodique)

2. Le temps de séjour du produit dans le tuyau diffère de celui des réactifs dans les réacteurs; on calcule donc un coefficient de correction par la formule:

$$f_3 = \frac{x_3}{x_2} = \frac{k_3 c_{A_0} \left(\frac{V_r}{V_{mn}}\right)}{k_2 c_{A_0} \left(\frac{V_r}{V_{mn}}\right)} = \frac{10}{25} = 0{,}4.$$

Ce faisant, on suppose que la température dans le tuyau est elle aussi égale à 60 °C. La valeur de la grandeur d'entrée pour le tuyau sera alors:

$$x_3 y_2 = (x_2 y_2) f_2 = 0{,}42 \cdot 0{,}4 = 0{,}168,$$

et la grandeur de sortie, déterminée d'après la courbe pour le courant de type piston, sera égale à $x_3 y_3 = 0{,}144$. De là

$$y_3 = \frac{0{,}144}{x_3} = \frac{0{,}144}{0{,}4 \cdot 0{,}944}$$

ou

$$c_{A3} = \frac{0{,}144}{0{,}4 \cdot 0{,}944 \cdot 1} = 0{,}382.$$

Par conséquent, le degré de conversion à la sortie du tuyau est

$$\left(1 - \frac{0{,}382}{1}\right) 100 = 61{,}8\ \%.$$

8. Modèles mathématiques de réacteurs avec prise en compte du transfert de chaleur

En fonction de leurs régimes thermodynamiques, on classe l'ensemble des réacteurs en réacteurs isothermes, adiabatiques, polytropes.

Dans les *réacteurs isothermes*, où la température du processus est maintenue constante, il faut apporter ou ôter de la chaleur en accord avec l'effet calorifique de la réaction. Les réacteurs isothermes sont toutefois d'un emploi relativement rare dans la production à grande échelle, par suite du coût élevé de l'équipement ou du procédé d'échange de chaleur, qui rendent le processus peu économique. C'est pourquoi les réacteurs industriels sont conçus le plus souvent comme des réacteurs adiabatiques ou polytropes.

Un réacteur est dit a d i a b a t i q u e si la chaleur qui s'y dégage à la suite de la réaction chimique va tout entière à la variation d'enthalpie du système considéré.

Suivant le modèle choisi pour un *réacteur adiabatique*, on peut avoir les équations de bilan thermique suivantes:

pour un réacteur de mélange idéal,

$$V_v \rho g c_p (t_F - t_I) = V_v (c_F - c_I) (\pm \Delta H); \qquad \text{(IV,139)}$$

pour un réacteur de déplacement idéal,

$$V_v \rho g c_p \, dt = w_r (\pm \Delta H) \, dV_r. \qquad \text{(IV,140)}$$

De façon analogue, on aura pour un *réacteur polytrope* (où la chaleur est ôtée ou apportée de l'extérieur):

pour un réacteur de mélange idéal,

$$V_v \rho g c_p (t_F - t_I) = V_v (c_F - c_I) (\pm \Delta H) \pm K_V F (t_F - t_{FR}); \quad \text{(IV,141)}$$

pour un réacteur de déplacement idéal,

$$V_v \rho g c_p \, dt = w_r f (\pm \Delta H) \, dz + K_V F' (t - t_{FR}) \, dz =$$
$$= V_v (\pm \Delta H) \, dc + K_V F' (t - t_{FR}) \, dz. \quad \text{(IV,142)}$$

Dans les expressions précédentes, w_r est la vitesse de réaction en kmoles·m^{-3}·h^{-1}; V_v, la vitesse volumique de la masse en réaction en m^3/h; ρ, la densité en kg/m^3; g, l'accélération de la pesanteur en m/s^2; c_p, la capacité calorifique à pression constante en J·kg^{-1}·degrés^{-1} (kcal·kg^{-1}·degrés^{-1}); ΔH, l'effet calorifique de la réaction en J/kmoles (kcal/kmoles), avec le signe + pour une réaction exothermique et le signe — pour une réaction endothermique; t, la température de la masse réagissante en °C; t_{FR}, la température de l'agent réfrigérant en °C; c, la concentration du réactif en kmoles/m^3; K_V, le coefficient de transmission de la chaleur de la masse réagissante à l'agent réfrigérant, en J·m^{-2}·degrés^{-1} (kcal·m^{-2}·degrés^{-1}); F, la surface d'échange de chaleur en m^2; F', la surface d'échange de chaleur par unité de longueur en m^2/m; f, l'aire de la section transversale du courant dans le réacteur en m^2.

Dans l'élaboration des modèles mathématiques de réacteurs adiabatiques, on introduit habituellement la notion de variation adiabatique de la température, que l'on exprime par le rapport

$$T_a = \frac{(\pm \Delta H)(c_0 - c)}{c_p \rho g}, \quad \text{(IV,143)}$$

où c_0, c sont respectivement les concentrations initiales et finales des réactifs.

La variation adiabatique maximale de la température est généralement appelée température adiabatique:

$$T_a = \frac{(\pm \Delta H) c_0}{c_p \rho g}. \quad \text{(IV,144)}$$

Supposons que la chaleur de réaction et la capacité calorifique du mélange restent pratiquement constantes dans une réaction adiabatique. Pour un degré de transformation x donné, on peut alors exprimer la variation de la température par l'équation [12]

$$T = T_0 \pm T_a x, \quad \text{(IV,145)}$$

où T_0 est la température initiale et T_a la température adiabatique pour le degré de transformation 100 %; le signe (+) correspond à une réaction exothermique, le signe (—) à une réaction endothermique.

En se servant de l'équation d'Arrhénius, on peut écrire :

$$k = k_0 e^{-E/RT} = k_0 e^{-\frac{E/R}{T_0 + T_a x}}. \qquad \text{(IV,146)}$$

L'équation (IV,146) ne contient pas la variable température. Toutes conditions égales d'ailleurs, la constante de vitesse de la réaction est seulement fonction de x, ce qui permet une comparaison relativement simple des différentes relations et des différents modèles de réacteurs dans les cas où les paramètres E, k, T_a et T_0 ou leurs combinaisons sont choisis de façon appropriée.

Modèle à diffusion d'un réacteur adiabatique avec tuyau. Pour simplifier ce modèle, nous prendrons un profil des vitesses plan (courant turbulent), pour lequel on peut négliger les gradients radiaux, et nous considérerons une réaction du premier ordre du type $A \rightarrow R$. En prenant un modèle à diffusion pour un état non stationnaire, nous obtiendrons les équations suivantes :

pour la masse,

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - w \frac{\partial c}{\partial x} - kc \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{\partial c}{\partial \tau}; \qquad \text{(IV,147)}$$

pour l'énergie (chaleur),

$$\lambda_L \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - w\rho g c_p \frac{\partial T}{\partial x} + (-\Delta H) kc \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \rho g c_p \frac{\partial T}{\partial \tau}. \qquad \text{(IV,148)}$$

Les conditions aux limites pour un tuyau de longueur finie sont :

$$V_v \rho g c_p (T_0 - T) = -\lambda_L \frac{\partial T}{\partial x} \quad (x = 0;\ \tau > 0); \qquad \text{(IV,149)}$$

$$V_v (c_0 - c) = -D_L \frac{\partial c}{\partial x} \quad (x = 0;\ \tau > 0); \qquad \text{(IV,150)}$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 = \frac{\partial T}{\partial x} \quad (x = l;\ \tau > 0). \qquad \text{(IV,151)}$$

Les conditions initiales sont

$$\left.\begin{aligned} T &= T_i(x) \quad (\tau = 0;\ 0 < x < l) \\ c &= c_i(x) \quad (\tau = 0;\ 0 < x < l) \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(IV,152)}$$

Pour un état stationnaire, les équations (IV,147) et (IV,148), avec les mêmes conditions aux limites (IV,149) et (IV,150), se mettent sous la forme

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - w \frac{\partial c}{\partial x} - kc \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0, \qquad \text{(IV,153)}$$

$$\lambda_L \frac{d^2 T}{dx^2} - w\rho g c_p \frac{dT}{dx} + (-\Delta H) kc \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0. \qquad \text{(IV,154)}$$

Si l'on pose que les mécanismes de transmission de la chaleur et de la matière sont identiques pour le courant turbulent, on aura :

$$\lambda_L = \rho g c_p D_L,$$

le critère de Peklé étant

$$\mathrm{Pe} = \frac{w\rho g c_p l}{\lambda_L} = \frac{wl}{D_L}.$$

Compte tenu de la variation adiabatique de la température, on trouve :

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H)}{c_p \rho g}(c_0 - c). \qquad \text{(IV,155)}$$

La température limite est alors

$$T_{\mathrm{lim}} = T_0 + \frac{(-\Delta H)}{c_p \rho g} c_0. \qquad \text{(IV,156)}$$

Introduisons les paramètres sans dimensions

$$y = \frac{T}{T_0}; \quad z = \frac{x}{l}; \quad g = \frac{E}{RT_0}; \quad y_{\mathrm{lim}} = \frac{T_{\mathrm{lim}}}{T_0}.$$

Les équations (IV,153) et (IV,154) se réduisent alors à la seule expression

$$\frac{d^2y}{dz^2} + \mathrm{Pe}\frac{dy}{dz} + \frac{l^2k}{D_L}\exp\left(-\frac{g}{y}\right)(y_{\mathrm{lim}} - y) = 0, \qquad \text{(IV,157)}$$

et les conditions aux limites s'écriront sous la forme

$$-\frac{dy}{dz} = \mathrm{Pe}(1 - y), \quad z = 0; \qquad \text{(IV,158)}$$

$$\frac{dy}{dz} = 0, \quad z = 1. \qquad \text{(IV,159)}$$

La résolution s'effectue par intégration dans l'ordre inverse, en partant de $z = 1$ (ce qui nécessite d'adopter une valeur de y pour $z = 1$), puis par avance par pas jusqu'à l'obtention d'une valeur d'entrée y_{ent}. Si l'on représente y_{ent} par

$$y_{\mathrm{ent}} = \left[y - \frac{1}{\mathrm{Pe}} \cdot \frac{dy}{dz}\right]_{z=0},$$

alors la solution sera obtenue pour $y_{\mathrm{ent}} = 1$. On prend pour $z = 1$ une valeur de y comprise entre 1 et y_{lim} et on calcule la valeur de y_{ent} qui lui est associée. Il peut y avoir une ou plusieurs solutions stables, et donc un ou plusieurs états stationnaires du réacteur.

Pour tester la stabilité des états stationnaires, on fait appel aux équations (IV,147) et (IV,148), qui décrivent les régimes instationnaires ; pour ce faire, il faut se donner tous les paramètres du système. Les résolutions se caractérisent par leur grande complexité et exigent un fort volume de travail, qui ne peut être accompli que sur des calculateurs électroniques.

Exemple IV-5 [12]. Calculer la variation de la température et du degré de transformation dans des réacteurs de déplacement idéal adiabatique et polytrope pour un processus de décomposition de l'huile de ricin acétylée qui a lieu à 295-340 °C suivant le schéma ;

huile de ricin acétylée (A) $\rightarrow$ acide acétique (R) + huile sèche (S).
L'équation de la vitesse de réaction est de la forme :

$$w_r = kc \cdot g \cdot \mathrm{cm}^{-3} \cdot \mathrm{mn}^{-1} \quad \text{de } CH_3COOH.$$

La constante de vitesse de la réaction a pour expression

$$k = e^{35,2\left(-\frac{44\,500}{RT}\right)}.$$

La réaction est endothermique; la chaleur de réaction est $\Delta H = 62\,800$ kJ/kmoles = 15 000 kcal/kmoles de CH_3COOH. La température initiale du mélange réagissant est 340 °C. La décomposition complète de 1 g d'huile dégage 0,156 g d'acide acétique. La quantité d'huile est initialement de 500 kg. Les réacteurs sont à écoulement, avec tuyau.

Solution. Adoptant un modèle de déplacement, nous exprimerons le temps de séjour dans un réacteur d'après l'équation (IV,34):

$$\tau = c_0 \int_0^x \frac{dx}{w_r} = c_0 \int_0^x \frac{dx}{e^{35,2\left(-\frac{44\,500}{RT}\right)} c}. \qquad (a)$$

Introduisons le degré de transformation au moyen de la relation $c = c_0 (1 - x)$; nous aurons:

$$\tau = \int_0^x \frac{dx}{e^{35,2\left(\frac{44\,500}{RT}\right)} (1-x)}. \qquad (b)$$

Dans l'équation (b) figurent trois inconnues: τ, T et x. Nous obtiendrons la liaison entre T et x en partant du bilan thermique pour le modèle de réacteur considéré.

Réacteur adiabatique. Pour ce réacteur, et conformément à l'équation (IV,140), nous présenterons l'équation de bilan thermique sous la forme suivante (en prenant pour capacité calorifique moyenne de l'huile $c_p = 0,6$ et en notant que le poids moléculaire de l'acide acétique est égal à 60):

$$500 \cdot 0,6 \cdot dT = (-15\,000) \frac{500}{60} \cdot 0,156 dx,$$

d'où $dt = -65\, dx$.

La relation entre T et x s'obtiendra en intégrant entre les bornes convenables

$$\int_{T_0 = 340+273}^{T} dt = -65 \int_0^x dx; \qquad (c)$$

$$T = 613 - 65x. \qquad (d)$$

Nous porterons cette relation dans l'équation (b), dont la résolution peut se faire par deux méthodes: résolution numérique et intégration graphique.

Résolution numérique. Nous représenterons la relation (b) par de petits accroissements et nous la résoudrons par intégration numérique en échelons:

$$\Delta T \doteq \left[\frac{1}{(1-x)\, e^{35,2\left(-\frac{44\,500}{RT}\right)}} \right] \Delta x = \left(\frac{1}{R_{\text{moy}}} \right) \Delta x. \qquad (e)$$

Portons dans la formule (e) les conditions initiales $T_0 = 613$ °K et $x_0 = 0$; nous obtiendrons:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{(1-0)\, e^{35,2\left(-\frac{44\,500}{1,98 \cdot 613}\right)}} = 4,15.$$

Si l'on prend pour premier accroissement $\Delta x = 0{,}1$, l'équation (d) donne

$$T_1 = 613 - 65 \cdot 0{,}1 = 606{,}5\ °\text{K}.$$

On a donc

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{(1-0{,}1)\, e^{35{,}2\left(-\frac{44\,500}{1{,}98 \cdot 606{,}5}\right)}} = 6{,}15.$$

D'où, pour le premier accroissement:

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{\text{moy}} = \frac{4{,}15 + 6{,}15}{2} = 5{,}15.$$

Notons que plus l'on prend l'accroissement petit et plus la valeur moyenne $(1/R)_{\text{moy}}$ est exacte; en portant cette valeur dans (e), nous trouverons le temps à la fin du premier accroissement:

$$\Delta\tau_1 = \tau_1 - 0 = 5{,}15 \cdot 0{,}1 - 0 \approx 0{,}52 \text{ mn}.$$

Pour le deuxième accroissement, $x = 0{,}2$; on tire de l'équation (d):

$$T_2 = 613 - 65 \cdot 0{,}2 = 600\ °\text{K},$$

d'où

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{(1-0{,}2)\, e^{35{,}2\left(-\frac{44\,500}{1{,}98 \cdot 600}\right)}}.$$

On trouve ensuite $1/R$, $\Delta\tau_2$ et τ_2. Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6

x	T, °K	τ, mn
0	613	0
0,1	606,5	0,52
0,2	600,0	1,40
0,3	503,6	3,00

Intégration graphique. On construit d'après l'équation (d) un graphique en coordonnées $x - T$ (fig. IV-26), sur lequel on porte aussi la courbe de c_0/w_r, déterminée par l'équation:

$$\frac{c_0}{w_r} = \frac{1}{(1-x)\, e^{35{,}2\left(-\frac{44\,500}{RT}\right)}}.$$

Ainsi, pour $x = 0{,}2$ et $T = 600$ °K, par exemple, on trouve:

$$w_r = c_0 (1-x)\, e^{35{,}2\left(\frac{44\,500}{RT}\right)} = 0{,}8e^{-2{,}2}; \quad c_0 = 0{,}0886 c_0; \quad \frac{1}{w_r} = \frac{11{,}3}{c_0}.$$

Il résulte également de la fig. IV-26 que dans le réacteur adiabatique, l'abaissement de la température dû à la réaction endothermique diminue fortement le degré de transformation, le processus étant pratiquement interrompu une fois atteint $x = 50$ %. Donc, pour obtenir un haut degré de transformation, il faut introduire de la chaleur, c'est-à-dire utiliser un réacteur polytrope.

Réacteur polytrope. Dans ce cas, l'équation du bilan thermique s'écrit sous la forme

$$Q\,d\tau + t\,(-15\,000)\,\frac{500}{60}\,0{,}156\,dx = 500\cdot 0{,}6\cdot dT,$$

d'où, après intégration:

$$\Delta T = -0{,}00185\,Q\,\Delta\tau - 65\,\Delta x. \qquad \text{(f)}$$

Il n'est pas possible alors de faire une intégration graphique, car les courbes de T et $1/w_r$ ne peuvent pas être construites indépendamment du temps. On en

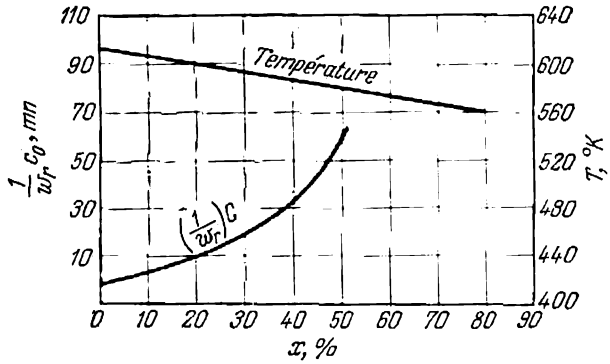


Fig. IV-26. Graphique de l'exemple IV-1

est donc réduit à une intégration numérique. En choisissant l'accroissement Δx et en se donnant l'intervalle de temps $\Delta\tau$, on calcule T_1 pour $x_1 = 0 + \Delta x$. Ensuite, on calcule à partir de l'équation (e) la valeur de $\Delta\tau$, qui est comparée

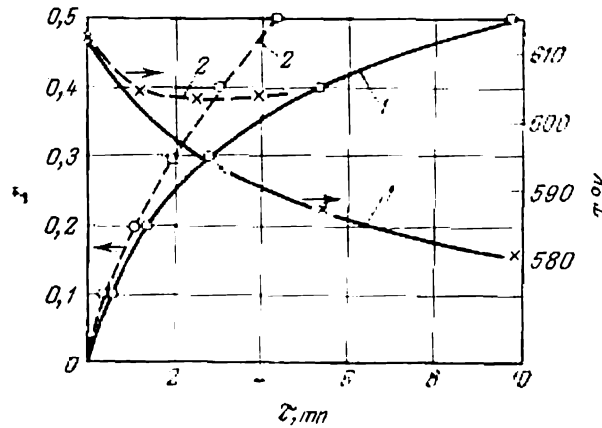


Fig. IV-27. Variation du degré de transformation avec le temps (cf. exemple IV-1)
1 — réacteur adiabatique; 2 — réacteur polytrope

à la valeur adoptée. Supposons que $Q = -3000$ kcal/mn et que $\Delta x = 0{,}1$. On prendra pour première approximation $\Delta\tau = 0{,}5$ mn, valeur légèrement inférieure au cas du réacteur adiabatique. On tire alors de l'équation (f):

$$T = 613 + \Delta T_1 = 613 - 65\cdot 0{,}1 - 0{,}00185\,(-3000)\,(0{,}5) = 609\ °\text{K}.$$

La formule (e) permet maintenant de trouver $\Delta\tau$. La première valeur moyenne de $1/R$ est calculée dans les limites de l'accroissement:

pour $x = 0$,

$$R_0 = (1-0)\, e^{35,2\left(-\frac{44\,500}{1,98\cdot 613}\right)} \frac{1}{R_0} = 4,15\,;$$

pour $x_1 = 0,1$,

$$R_1 = (1-0,1)\, e^{35,2\left(-\frac{44\,500}{1,98\cdot 609,3}\right)} \frac{1}{R_1} = 5,50,$$

d'où

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{\text{moy}} = \frac{4,15+5,50}{2} = 4,83.$$

On tire de l'équation (e):

$$\Delta\tau = 4,83\cdot 0,1 = 0,48 \text{ mn},$$

ce qui est assez voisin de la valeur adoptée, $\Delta\tau = 0,5$.

Il est commode de faire tous les calculs de ce genre sur calculateur numérique. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau IV-7, de même que les calculs correspondant au réacteur adiabatique.

Tableau IV-7

x	Réacteur adiabatique		Réacteur polytrope	
	T, °K	τ, mn	T, °K	τ, mn
0	613	0	613	0
0,1	605	0,54	608,7	0,48
0,2	600,0	1,43	605,5	1,08
0,3	593,5	2,96	604,0	1,97
0,4	587,0	5,53	603,9	3,10
0,5	580,5	9,85	604,3	4,39

Les résultats obtenus servent à construire le graphique IV-27, d'où il résulte que le réacteur polytrope permet d'améliorer la sortie de produit.

Comparaison des modèles non isothermes de réacteurs

Une estimation qualitative des modèles de réacteurs peut être commodément réalisée par la méthode de comparaison des pentes $dx/d\tau$ des courbes en coordonnées $x - \tau$; dans cette méthode, on différentie les équations du bilan matériel des réacteurs relatives aux diverses conditions d'échange thermique et l'on applique les équations (IV,139) et (IV,140) en conditions adiabatiques.

D'après l'équation (IV,31), la pente $dx/d\tau$ de la tangente sera, pour le modèle de déplacement idéal:

$$\frac{dx}{d\tau} = c_0^{n-1} k\,(1-x)^n. \qquad \text{(IV,160)}$$

Pour un réacteur de mélange idéal, on a conformément à l'équation (IV,15):

$$c_0^{n-1}\tau = \frac{x}{k(1-x)^n}\,. \qquad \text{(IV,161)}$$

En différentiant cette équation, où figurent les variables x, τ et k, on obtient la pente de la tangente:

$$\frac{dx}{d\tau} = c_0^{n-1}k(1-x)^n\left[\frac{1-x}{1+(n-1)x-x(1-x)\frac{1}{k}\cdot\frac{dk}{dx}}\right]. \qquad \text{(IV,162)}$$

La comparaison des équations (IV,160) et (IV,162) montre [13] que les pentes des courbes en coordonnées x — τ relatives aux réacteurs de mélange idéal et de déplacement idéal diffèrent du coefficient multiplicatif

$$\left[\frac{1-x}{1+(n-1)x-x(1-x)\frac{1}{k}\cdot\frac{dk}{dx}}\right]. \qquad \text{(IV,163)}$$

En conditions isothermes, $dk/dx = 0$ et le facteur (IV,163) se réduit à

$$\left[\frac{1-x}{1+(n-1)x}\right]. \qquad \text{(IV,164)}$$

Ce facteur étant toujours inférieur à un, la pente des courbes est toujours moindre pour un réacteur de mélange idéal que pour un réacteur de déplacement idéal; donc, en conditions isothermes, le réacteur de déplacement idéal est toujours préférable au réacteur de mélange idéal.

Pour des réactions endothermiques, nous obtiendrons:

$$\frac{dk}{dx} = \frac{d}{dx}\left[k_0\exp\left(\frac{-\frac{E}{R}}{T_0-T_a x}\right)\right] = \frac{-k\frac{E}{RT_0}\cdot\frac{T_a}{T_0}}{\left(1-\frac{T_a}{T_0}x\right)^2}\,. \qquad \text{(IV,165)}$$

Portons cette expression dans l'équation (IV,163): sachant que le facteur (IV,163) est toujours inférieur à un, c'est-à-dire que la pente est toujours moindre pour le réacteur de mélange idéal que pour le réacteur de déplacement idéal, nous trouverons:

$$-n\left(1-\frac{T_a}{T_0}x\right) < (1-x)\frac{E}{RT_0}\cdot\frac{T_a}{T_0}\,. \qquad \text{(IV,166)}$$

Le premier membre de l'inégalité (IV,166) est toujours négatif, et le second toujours positif, de sorte que le facteur (IV,163) est toujours inférieur à un. Par suite, pour des réactions endothermiques, on obtient toujours un degré de transformation par unité de volume plus élevé dans un réacteur de déplacement idéal adiabatique.

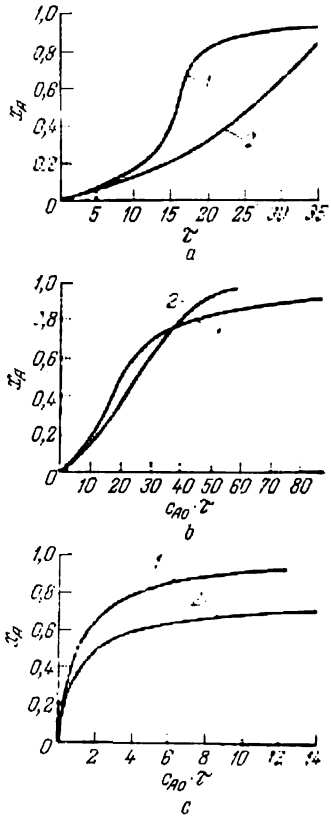


Fig. IV-28. Variation du degré de transformation pour différentes réactions et différents modèles de réacteurs:

a — réaction exothermique du premier ordre; *b* — réaction exothermique du second ordre ($M = c_{B_0}/c_{A_0} = 1{,}25$); *c* — réaction endothermique du second ordre ($M = c_{B_0}/c_{A_0} = 5$); 1 — modèle de mélange idéal; 2 — modèle de déplacement idéal

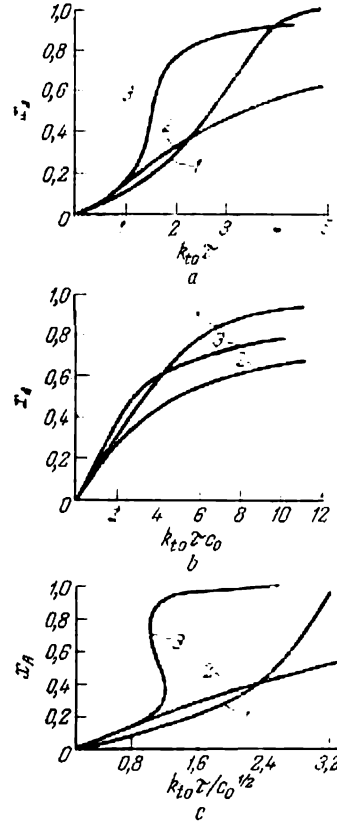


Fig. IV-29. Variation du degré de transformation dans des réactions exothermiques pour différents modèles de réacteurs et à différents niveaux de mélange:

a — réaction du premier ordre; *b* — réaction du second ordre; *c* — réaction d'ordre 1/2; 1 — déplacement; 2 — mélange au macro-niveau; 3 — mélange au micro-niveau; $k_{t_0} = k_0 e^{-E/RT_0}$.

Pour des réactions exothermiques, nous aurons:

$$\frac{dk}{dx} = \frac{d}{dx}\left[k_0 \exp\left(\frac{-\frac{E}{R}}{T_0 + T_a x}\right)\right] = \frac{k\frac{E}{RT_0}\cdot\frac{T_a}{T_0}}{\left(1+\frac{T_a}{T_0}x\right)^2}. \quad \text{(IV,167)}$$

La fig. IV-28 représente les graphiques correspondant à des réactions exothermiques du premier (fig. IV-28, *a*) et second (fig. IV-28, *b*) ordres, ainsi qu'à une réaction endothermique du

second ordre (fig. IV-28, *c*), avec

$$k_{t0} = k_0 e^{-\frac{E}{RT_0}}, \quad k = k_{t0} \exp\left(\frac{4x}{1-0{,}1x}\right).$$

$$\frac{E}{RT_0} = 40, \quad \frac{T_a}{T_0} = 0{,}1.$$

La fig. IV-29 est construite pour des réactions exothermiques avec les mêmes conditions que pour la fig. IV-28, en tenant compte du niveau, microscopique ou macroscopique, du mélange. Les fig. IV-28 et IV-29 permettent de conclure que pour les valeurs moyennes ou relativement petites de x, les courbes relatives aux réacteurs de mélange idéal se situent un peu plus haut que les courbes relatives aux réacteurs de déplacement idéal dans le cas de réactions exothermiques. Mais pour de grandes valeurs du degré de transformation, on observe le phénomène inverse; de plus, l'allure des courbes pour les réacteurs de mélange idéal devient alors analogue, en conditions isothermes, pour les réactions exothermiques et endothermiques. En cas de réaction endothermique, le degré de transformation obtenu est plus élevé dans les appareils de déplacement idéal que dans ceux de mélange idéal (fig. IV-30).

La fig. IV-31 représente pour les différentes valeurs de x la variation du temps

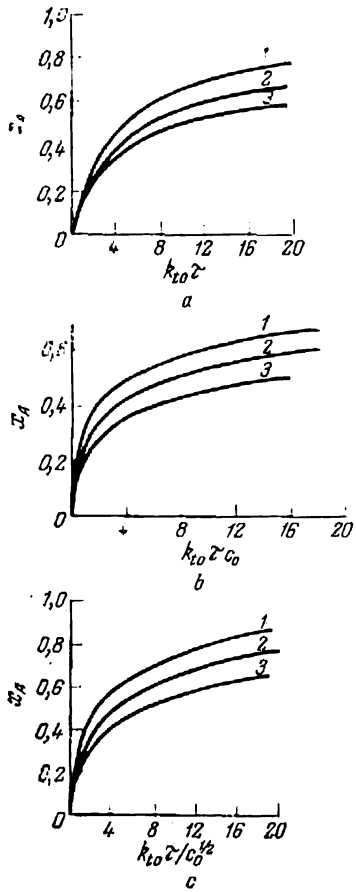


Fig. IV-30. Variation du degré de transformation dans des réactions endothermiques pour différents modèles de réacteurs et à différents niveaux de mélange:

a — réaction du premier ordre; *b* — réaction du second ordre; *c* — réaction d'ordre 1/2; 1 — déplacement; 2 — mélange au macro-niveau; 3 — mélange au micro-niveau

de séjour relatif nécesssaire à l'obtention d'un degré de transformation donné dans le réacteurs de mélange idéal (τ_m) et de déplacement idéal (τ_d), ceci pour des réactions endothermiques, isothermes et exothermiques, les paramètres k_{t0}, k, E/RT_0 et T_a/T_0 ayant les valeurs précédemment indiquées. Il ressort de cette figure qu'un réacteur de mélange idéal est préférable à un réacteur de déplacement idéal en cas de réaction exothermique. Dans des condi-

tions isothermes, et surtout pour des réactions endothermiques, on observe l'inverse: le réacteur de déplacement idéal est préférable au réacteur de mélange idéal.

Les graphiques représentés fig. IV-29 montrent que par rapport aux pentes des courbes correspondant au réacteur de déplacement idéal, les pentes des courbes correspondant au réacteur de mélange idéal sont plus grandes pour les valeurs peu élevées de x, égales pour un certain degré de transformation intermédiaire et inférieures pour les valeurs élevées de x. Effectivement, si l'on porte (IV,167)

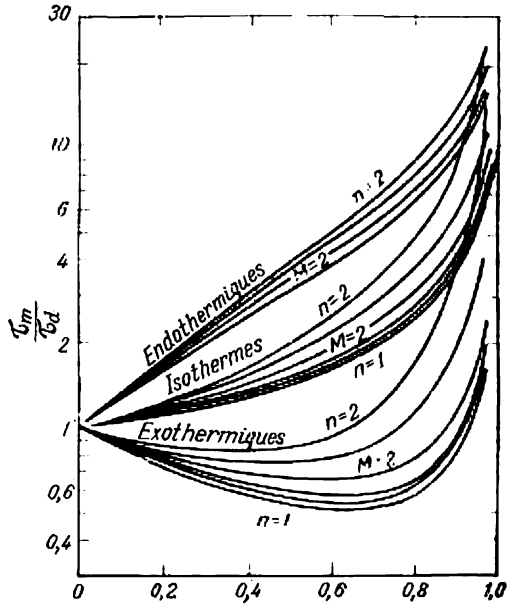


Fig. IV-31. Variation du temps de séjour relatif dans des réacteurs de mélange idéal (τ_m) et de déplacement idéal (τ_d) en fonction du degré de transformatione pour différentes réactions et différentes valeurs de $M = c_{B_0}/c_{A_0}$

dans l'expression (IV,163), on obtiendra pour le facteur une valeur supérieure (inférieure) à l'unité pour de petites (grandes) valeurs de x:

$$\frac{(1-x)\left(1+\frac{T_a}{T_0}x\right)^2}{[1+(n-1)x]\left(1+\frac{T_a}{T_0}x\right)^2-x(1-x)\frac{E}{RT_0}\cdot\frac{T_a}{T_0}} \begin{matrix} > \\ -1 \\ < \end{matrix} \left.\right\} \begin{matrix} x \text{ petits} \\ x \text{ moyens} \\ x \text{ grands} \end{matrix} \qquad \text{(IV,168)}$$

ou

$$n\left(1+\frac{T_a}{T_0}x\right)^2 \lesseqgtr (1-x)\frac{E}{RT_0}\cdot\frac{T_a}{T_0}. \qquad \text{(IV,169)}$$

On voit de la relation (IV,169) que pour un degré de transformation élevé, le second membre de cette relation tend vers zéro quand x

tend vers un. Pour une conversion très faible ($x \approx 0$), on tire de (IV,169) :

$$n < \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} . \qquad \text{(IV,170)}$$

La condition (IV,170) est vérifiée par la majorité des systèmes exothermiques en conditions adiabatiques. Il convient de noter que si cette condition n'est pas remplie, la vitesse de la réaction diminue lorsque le degré de transformation augmente ; le réacteur de déplacement idéal s'avère alors préférable au réacteur de mélange idéal.

L'évaluation des vitesses de réaction donnée plus haut fournit l'explication de ces résultats. La vitesse des réactions endothermiques diminue lorsque le degré de transformation augmente, par suite de la dépense des réactifs et de la diminution de la température dans le système. Dans un appareil de déplacement idéal, la vitesse moyenne de la réaction, qui prend pour valeur la moyenne des valeurs maximale (à l'entrée) et minimale (à la sortie), est toujours supérieure à la vitesse moyenne dans un appareil de mélange idéal ; en outre, on n'obtient un degré de transformation important que pour des vitesses moyennes de réaction élevées. C'est pourquoi un réacteur de déplacement idéal est toujours préférable à un réacteur de mélange idéal lorsqu'il y a échange de chaleur.

Dans la majorité des processus exothermiques, la vitesse commence par croître avec le degré de transformation, car la température s'élève dans le système ; à la fin, par contre, la vitesse décroît avec x en raison de la dépense des réactifs. Pour des valeurs assez petites du degré de transformation, la vitesse moyenne de la réaction est toujours plus grande dans un appareil de mélange idéal que dans un appareil de déplacement idéal. Mais une fois atteint un certain niveau x, un peu plus élevé que le niveau correspondant à la vitesse maximale de la réaction, les vitesses moyennes deviennent identiques pour les deux modèles de réacteurs ; quand ce niveau est dépassé, c'est au réacteur de déplacement idéal que revient la préférence.

Influence de la ségrégation. Les graphiques des fig. IV-29 et IV-30 se rapportent respectivement à des réactions exothermiques et endothermiques ; ils représentent la variation du degré de transformation en fonction du temps de séjour adimensionné pour les modèles de réacteurs de déplacement idéal et de mélange idéal, ceci pour les deux niveaux de mélange. Pour construire graphiquement les profils, on s'est servi de la relation d'Arrhénius entre température et vitesse de réaction ; la température était éliminée en formant le bilan thermique pour un réacteur adiabatique et en le résolvant analytiquement ou numériquement avec les conditions suivantes : $ER/T_0 = 40$ et $T_a/T_0 = 0{,}1$.

En comparant l'état de ségrégation avec le niveau du mélange moléculaire pour des réactions endothermiques (cf. fig. IV-30), on constate que le plus haut degré de transformation est atteint à

l'état de ségrégation quel que soit l'ordre de la réaction. La différence entre ce résultat et celui observé en conditions isothermes — pour lesquelles l'ordre de la réaction est essentiel — est due au mode de variation du processus. Dans un système endothermique, la vitesse est fonction décroissante du degré de transformation par suite de la dépense des réactifs et de la diminution de la température du système. Dans les systèmes décrits ci-dessus, l'effet de température était plus important que la compensation entraînée par l'ordre de la réaction.

En comparant l'état de ségrégation avec le niveau du mélange moléculaire pour des réactions exothermiques (cf. fig. IV-29), on aboutit aux conclusions inverses : le plus haut degré de transformation correspond au niveau de mélange moléculaire. Ceci s'explique par le fait que dans les systèmes exothermiques, la vitesse initiale augmente lorsque le degré de transformation croît, par suite de l'élévation de la température du système.

Modèles combinés de réacteurs

Modèle de déplacement — mélange (d — m). Le graphique de la fig. IV-32 est typique du modèle (d — m) pour des réactions exothermiques [8]. La quantité x varie faiblement pour des niveaux de

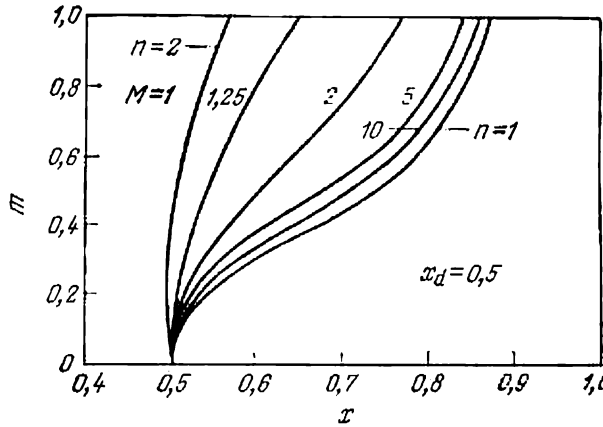


Fig. IV-32. Variation avec le niveau de mélange du degré de transformation dans des modèles combinés de déplacement — mélange, pour des réactions exothermiques de divers ordres ($M = c_{B_0}/c_{A_0} = 1$) et pour un temps de séjour correspondant à $x_d = 0{,}5$

mélange peu élevés, mais peut aussi varier très fortement suivant les conditions. Quand M augmente, les courbes des réactions du second ordre se rapprochent de plus en plus de celles des réactions du premier ordre.

La fig. IV-33 compare en fonction du niveau de mélange les temps de séjour dans le modèle (d — m) et dans le modèle de déplacement idéal, ceci pour des réactions exothermiques.

Modèle de mélange — déplacement (m — d). Pour une valeur donnée de m, on peut obtenir la quantité x en fonction du temps de séjour τ à partir de la courbe du réacteur de mélange idéal (courbe *1*,

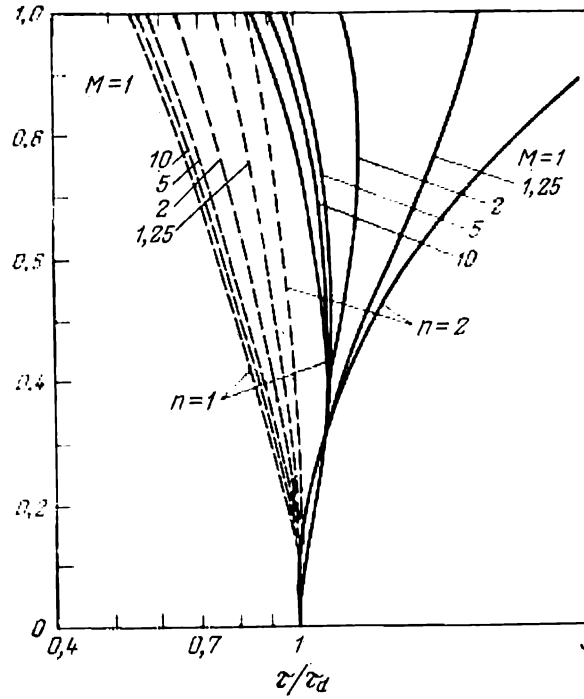


Fig. IV-33 Variation avec le niveau de mélange du temps de séjour dans un réacteur de déplacement — mélange, rapporté au temps de séjour dans un réacteur déplacement idéal, pour des réactions exothermiques de divers ordres n et pour différentes valeurs de $M = c_{B_0}/c_{A_0}$ (pointillés: $x = 0{,}5$; traits pleins: $x = 0{,}9$)

fig. IV-34); pour cela, on se déplace jusqu'au point D, puis on détermine $\tau_m = m\tau$, d'où l'on tire la valeur de x_m. On trace depuis le point D la ligne DB parallèle à la courbe CA relative au réacteur de déplacement idéal, jusqu'au point B dont l'abscisse correspond au temps de séjour total τ dans le système; l'ordonnée de B détermine le degré de transformation total pour le cas ici considéré d'une réaction endothermique.

La construction s'effectue de façon analogue pour le cas d'une réaction exothermique (fig. IV-35). La méthode de calcul consiste toujours à se déplacer suivant la courbe relative au réacteur de

mélange idéal jusqu'au point D correspondant à τ_m, puis à tracer depuis ce point la ligne parallèle à la courbe du réacteur de déplacement idéal, jusqu'à la valeur correspondant à τ.

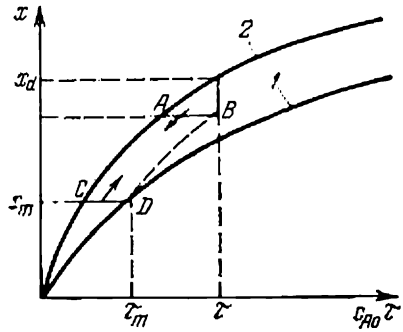


Fig. IV-34. Degré de transformation pour un modèle combiné de mélange — déplacement et pour une réaction endothermique:

1 — modèle de mélange idéal; 2 — modèle de déplacement idéal

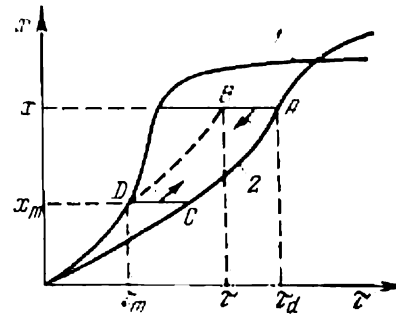


Fig. IV-35. Degré de transformation pour un modèle combiné de mélange —déplacement et pour une réaction exothermique:

1 — modèle de mélange idéal; 2 — modèle de déplacement idéal

Comparaison des modèles (d — m) et (m — d). La comparaison des deux modèles de réacteurs est représentée fig. IV-36 pour des processus exothermiques et endothermiques et pour des conditions isothermes. Dans les processus endothermiques ainsi qu'en conditions isothermes, le degré de transformation, dans les deux modèles, est fonction décroissante du niveau de mélange, mais le modèle (d — m), pour un même niveau de mélange, donne toujours de meilleures caractéristiques que le modèle (m — d). Pour les processus exothermiques, le modèle (m — d) est d'une efficacité certaine.

Le modèle (m — d) donne de meilleurs résultats qu'un réacteur de déplacement idéal ou de mélange idéal employé seul, et le modèle (d — m) donne au contraire des résultats moins bons, puisque la grandeur x reste la même pour $m = 0$ et pour $m = 1$.

En faisant le bilan de l'optimisation des systèmes combinés de modèles de réacteur, nous examinerons la marche de la méthode graphique permettant de construire le profil du degré de transformation.

Pour les réactions exothermiques, on se fonde sur les données d'expérience caractérisant les profils du degré de transformation dans les modèles individuels de réacteurs pour construire la courbe relative au réacteur de mélange idéal (courbe *1*, fig. IV-37), qui donne dans ce cas la montée la plus forte pour le degré de transformation.

Supposons que nous ayons à construire un système constitué d'une combinaison de deux modèles de réacteurs de mélange —

déplacement; nous construirons alors une deuxième courbe pour le réacteur de déplacement (courbe *2*, fig. IV-37). Sur la courbe relative au réacteur de mélange idéal, on prend le point *A* où la pente de la tangente est la plus forte. On trace à partir de ce point la ligne *AB* parallèle au secteur *CD* de la courbe relative au réacteur de déplacement idéal. Cette ligne *AB* détermine le degré de transformation pour la combinaison des deux réacteurs.

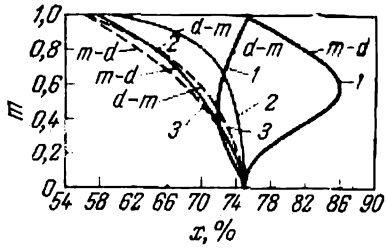


Fig. IV-36. Comparaison des modèles combinés pour différentes valeurs de *m* et *d* dans le cas de réactions du second ordre, pour des processus exothermiques (courbes *1*), endothermiques (courbes *2*) et en conditions isothermes (courbes 3)

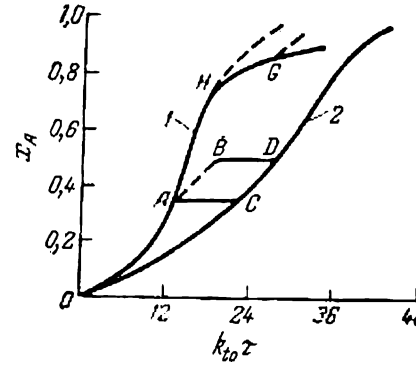


Fig. IV-37. Construction du modèle combiné de réacteur optimal pour des processus exothermiques:
1 — modèle de mélange idéal; 2 — modèle de déplacement idéal

Toutefois, ce profil ne donne pas le système optimal; il est clair, en effet, qu'on aurait obtenu de meilleures conditions en choisissant un réacteur de mélange idéal plus grand et un réacteur de déplacement idéal plus petit. De même, si le régime de travail du réacteur de mélange idéal correspond aux conditions du point *G* et si l'on construit le profil relatif au système combiné, on obtiendra pour le système de meilleures conditions en employant un réacteur de mélange idéal plus petit. Si l'on prend les conditions du point *H* (point d'égale pente des deux courbes), le système de réacteurs de mélange idéal sera optimal.

Ainsi, on peut tirer de ce qui a été dit les conclusions suivantes: il vaut toujours mieux adopter un réacteur de déplacement idéal pour des conditions isothermes, et une combinaison des systèmes de réacteurs pour des réactions exothermiques.

Exemple IV-6. Trouver la valeur de x pour un réacteur du modèle (d — m), sachant que le processus est exothermique, que la réaction est du premier ordre, que la durée du processus est $\tau = 34$ s, et que la fraction du volume du réacteur occupée par la zone de mélange est $m = 0{,}3$.

S o l u t i o n. Pour $m = 0{,}3$, le temps τ_d est égal à $0{,}7 \cdot 34 = 23{,}8$ s. En construisant un graphique analogue au graphique (IV-35), on obtiendra pour le temps de séjour 23,8 s $x = 0{,}39$.

Pour le modèle (d — m), on trouve par la méthode de sélection la valeur $x = 0{,}79$; la courbe donne pour le réacteur de mélange idéal : $\tau = 20{,}1$. En multipliant cette valeur par $(1 - x_d/x)$, on aura :

$$\tau_m = 20{,}1\left(1 - \frac{0{,}39}{0{,}79}\right) = 10{,}2 \text{ s}.$$

C'est cette valeur que l'on obtient à partir de l'expression $\tau_m = m\tau = 0{,}3\,(23{,}8 + 10{,}2) = 10{,}2$.

Pour $\tau = 34$, on arrive dans le réacteur de déplacement idéal à la valeur $x = 0{,}75$, tandis que le modèle (d — m) donne la valeur $x = 0{,}79$ pour $m = 0{,}3$.

Exemple IV-7. Trouver dans un réacteur (d — m) le temps de séjour relatif τ rapporté au temps de séjour τ_d dans un réacteur de déplacement idéal et la grandeur m de la zone de mélange qui lui correspond pour $x = 0{,}5$; la réaction, exothermique, est du second ordre ; $M = c_{B0}/c_{A0} = 1{,}25$; le temps de séjour dans la zone de déplacement idéal vérifie la relation $c_{A0}\,\tau'_d = 10$.

Solution. On trouve pour $c_{A0}\,\tau'_d = 10$, d'après la courbe de déplacement idéal : $x'_d = 0{,}145$. Pour $x = 0{,}5$, on a d'après la courbe de mélange idéal : $c_{A0}\tau_m = 19{,}9$. En multipliant cette valeur par $(1 - x'_d/x)$, on obtiendra

$$c_{A0}\tau'_m = 19{,}9\left(1 - \frac{0{,}145}{0{,}50}\right) = 14{,}1.$$

La valeur totale est $c_{A0}\tau_m = 14{,}1 + 10 = 24{,}1$ d'où :

$$m = \frac{\tau'_m}{\tau} = \frac{14{,}1}{24{,}1} = 0{,}58.$$

D'après la courbe de déplacement idéal (cf. fig. IV-34), pour $x = 0{,}50$, on a $c_{A0}\,\tau_d = 26{,}7$ et, pour $m = 0{,}58$:

$$\frac{\tau}{\tau_d} = \frac{24{,}1}{26{,}7} = 0{,}90.$$

Exemple IV-8. Trouver la valeur du degré de transformation pour un modèle de réacteur (m — d). La réaction est du second ordre et endothermique ; $M = c_{B0}/c_{A0} = 5$, $c_{A0}\,\tau = 12$ et $m = 0{,}7$.

Solution. On définit le point D pour $c_{A0}\tau'_m = 0{,}7 \cdot 12 = 8{,}4$, sur la courbe de mélange idéal, avec $x'_m = 0{,}67$. On trouve ensuite sur le graphique que la coordonnée du point D donne la valeur du degré de transformation total $x = 0{,}81$. On ne peut atteindre $x = 0{,}9$ que dans un réacteur de déplacement idéal lorsque $c_{A0}\,\tau = 12$.

Exemple IV-9. Trouver le temps de séjour relatif et la grandeur m de la zone de mélange dans un réacteur du modèle (m — d) lorsque $x = 0{,}9$. La réaction, exothermique, est du second ordre ; $M = c_{B0}/c_{A0} = 1{,}25$ et $c_{A0}\tau'_m = 20$.

Solution. Sur la courbe de mélange idéal, le point D est défini par $c_{A0}\tau'_m = 20$. Le segment DB parallèle au segment CA de la courbe de déplacement idéal est tracé jusqu'à $x = 0{,}9$. L'abscisse du point B donne $c_{A0}\tau = 40{,}8$. La valeur de m est $20/40{,}8 = 0{,}49$. Pour $x = 0{,}9$, on trouvera d'après la courbe de déplacement idéal la valeur de $c_{A0}\tau_d$, soit 47,5. Le rapport M est égal à $40{,}8/47{,}5 = 0{,}86$ pour $m = 0{,}49$.

Réacteurs de déplacement idéal à courants en by-pass

Considérons les modèles combinés de déplacement idéal à courants en by-pass. Pour un réacteur de déplacement idéal unique,

on trouvera pour une réaction exothermique du premier ordre, d'après l'équation (IV,31):

$$\frac{dx}{d\tau} = k(1-x). \qquad \text{(IV,171)}$$

Si T_0 est la température initiale, on peut écrire:

$$k_{t0} = k_0 e^{-E/RT_0}. \qquad \text{(IV,172)}$$

En employant la relation (IV,146), on obtiendra, compte tenu du bilan thermique dans un réacteur adiabatique:

$$k_{t0}\tau = k_{t0}\frac{V_r}{V_v} = \int_{x_0}^{x} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0}\cdot\frac{T_a}{T_0}x}{1+\frac{T_a}{T_0}x}\right)\frac{dx}{1-x} = \int_{x_0}^{x} \Phi(x)\frac{dx}{1-x}. \qquad \text{(IV,173)}$$

Cette intégrale se réduit à la sommation d'intégrales exponentielles qui sont tabulées.

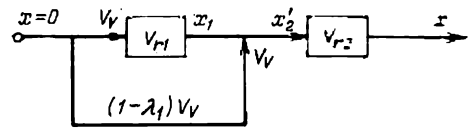


Fig. IV-38. Deux réacteurs de déplacement idéal avec by-pass

La fig. IV-38 représente deux réacteurs de déplacement avec by-pass d'une certaine partie $1 - \lambda_1$ de l'alimentation. Le bilan matériel pour le point de mélange des courants du système est

$$x_2' = x_1\lambda_1. \qquad \text{(IV,174)}$$

Les équations pour les différents volumes des réacteurs sont

$$k_{t0}\frac{V_{r1}}{V_v} = \lambda_1 \int_0^{x_1} \Phi(x)\frac{dx}{1-x} \qquad \text{(IV,175)}$$

et

$$k_{t0}\frac{V_{r2}}{V_v} = \int_0^{x} \Phi(x)\frac{dx}{1-x} = \int_{x_1\lambda_1}^{x} \Phi(x)\frac{dx}{1-x}. \qquad \text{(IV,176)}$$

Les valeurs de x_1 et λ_1 qui minimisent le volume total du système sont calculables par annulation des dérivées partielles:

$$\frac{\partial(V_{r1}+V_{r2})}{\partial x_1} = \frac{\partial(V_{r1}+V_{r2})}{\partial \lambda_1} = 0. \qquad \text{(IV,177)}$$

On obtiendra en différentiant et en transformant:

$$\int_0^{x_0} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \frac{x_1}{1-x_1} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1}{1+\frac{T_a}{T_0} x_1} \right), \qquad \text{(IV,178)}$$

$$\int_0^{x_1} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \frac{x_1}{1-x_1\lambda_1} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1\lambda_1}{1+\frac{T_a}{T_0} x\lambda_1} \right). \qquad \text{(IV,179)}$$

Pour trouver les valeurs numériques de x_1 et λ_1 d'après les équations (IV,178) et (IV,179), on recourt à la méthode de sélection. La convergence s'obtient rapidement. Une fois trouvées les valeurs optimales de x_1 et λ_1, les équations (IV,175) et (IV,176) permettent de déterminer les volumes des réacteurs.

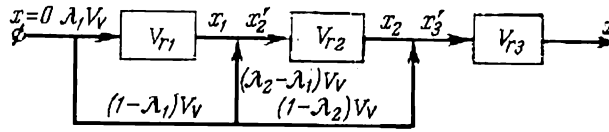


Fig. IV-39. Trois réacteurs de déplacement idéal avec by-pass

Pour trois réacteurs avec by-pass (fig. IV-39), nous écrirons les équations suivantes:

bilan matériel aux points de mélange

$$x_2' = x_1\lambda_1/\lambda_2, \qquad \text{(IV,180)}$$

$$x_3' = x_2\lambda_2; \qquad \text{(IV,181)}$$

volumes des réacteurs,

$$k_{t0} \frac{V_{r1}}{V_v} = \lambda_1 \int_0^{x_1} \Phi(x) \frac{dx}{1-x}, \qquad \text{(IV,182)}$$

$$k_{t0} \frac{V_{r2}}{V_v} = \lambda_2 \int_{x_2'}^{x_2} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \lambda_2 \int_{\frac{x_1\lambda_1}{\lambda_2}}^{x_2} \Phi(x) \frac{dx}{1-x}, \qquad \text{(IV,183)}$$

$$k_{t0} \frac{V_{r3}}{V_v} = \int_{x_3'}^{x} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \int_{x\lambda_2}^{x} \Phi(x) \frac{dx}{1-x}. \qquad \text{(IV,184)}$$

En posant

$$\frac{\partial (V_{r1}+V_{r2}+V_{r3})}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial V_1}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial V_1}{\partial x_1} = \frac{\partial V_1}{\partial \lambda_2} = \frac{\partial V_1}{\partial x_2} = 0, \qquad \text{(IV,185)}$$

nous trouverons :

$$\int_0^{x_1} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \frac{x_1}{1-x_1} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1}{1+\frac{T_a}{T_0} x_1} \right), \qquad \text{(IV,186)}$$

$$\int_0^{x_2} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} = \frac{x_1}{1-x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}{1+\frac{T_a}{T_0} x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \right), \qquad \text{(IV,187)}$$

$$\int_{x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}^{x_2} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} + \frac{x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}{1-x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}{1+\frac{T_a}{T_0} x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \right) =$$

$$= \frac{x_2}{1-x_2} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}{1+\frac{T_a}{T_0} x_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \right) = \frac{x_2}{1-x_2} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_2}{1+\frac{T_a}{T_0} x_2} \right), \qquad \text{(IV,188)}$$

$$\frac{1}{1-x_2} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_2}{1+\frac{T_a}{T_0} x_2} \right) = \frac{1}{1-x\lambda_2} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_2 \lambda_2}{1+\frac{T_a}{T_0} x_2 \lambda_2} \right). \qquad \text{(IV,189)}$$

L'équation (IV,186) correspond en tous points à l'équation (IV,178) ; le degré de transformation après le premier réacteur est donc exactement le même dans un système de trois réacteurs que dans un système de deux réacteurs. De façon analogue, les équations (IV,179) et (IV,187) donnent pour un système de trois réacteurs exactement la même valeur du rapport λ_1/λ_2 que pour un système de deux réacteurs. Les valeurs de x_2 se trouvent en résolvant l'équation (IV,188) par la méthode de sélection, du fait qu'on ne connaît pas x_1 ni λ_1/λ_2. On détermine ensuite λ_2 de façon analogue à partir de l'équation (IV,189). Pour déterminer les volumes des réacteurs, on se sert des équations (IV,182) à (IV,184).

La discussion d'un système de quatre réacteurs se ramène à l'adjonction d'un quatrième réacteur. Le degré de transformation à la sortie des deux premiers réacteurs est le même que dans un système de trois réacteurs et le rapport λ_1/λ_2 est constant. La comparaison des équations montre que la valeur de λ_2 dans le système à trois échelons doit être égale à celle de λ_2/λ_3 dans le système à quatre échelons. On trouve x_3 et λ_3 par la méthode de sélection en employant les équations suivantes :

$$\int_{x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}}^{x_3} \Phi(x) \frac{dx}{1-x} + \frac{x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}}{1-x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}} \exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}}{1+\frac{T_a}{T_0} x_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_3}} \right) =$$

$$=\frac{x_3}{1-x_3}\exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0}\cdot\frac{T_a}{T_0}x_3}{1+\frac{T_a}{T_0}x_3}\right), \qquad \text{(IV,190)}$$

$$\frac{1}{1-x_3}\exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0}\cdot\frac{T_a}{T_0}x_3}{1+\frac{T_a}{T_0}x_3}\right)=\frac{1}{1-x_3\lambda_3}\exp\left(\frac{-\frac{E}{RT_0}\cdot\frac{T_a}{T_0}x_3\lambda_3}{1+\frac{T_a}{T_0}x_3\lambda_3}\right). \qquad \text{(IV,191)}$$

9. Stabilité des régimes thermiques des réacteurs

Dans l'optimisation et la commande des réacteurs chimiques, l'une des questions essentielles qui se posent pour le cas des réactions exothermiques est la détermination de la stabilité thermique des réacteurs.

Cette notion de stabilité d'un système a été formulée pour la première fois par A. M. Liapounov [14]: « Un système est dit stable si, après qu'on lui ait appliqué une perturbation quelconque, il retourne à l'état précédent quand la perturbation a cessé. »

En ce qui concerne les réacteurs chimiques où ont lieu des réactions exothermiques, diverses perturbations (variation des quantités des composants à l'entrée, détérioration des conditions d'évacuation de la chaleur, fluctuations de la composition du mélange initial, etc.) peuvent écarter le processus de l'état stationnaire à un point tel qu'il ne retrouve pas son régime primitif. C'est pourquoi il s'avère nécessaire de savoir évaluer la stabilité des régimes stationnaires de fonctionnement d'un réacteur. Voyons cette question sur l'exemple des réacteurs polytropes.

Notions générales. On juge de la stabilité d'un réacteur d'après les équations de son régime instationnaire de travail (de sa cinétique):

$$V_r\frac{dc_A}{d\tau}=V_v/(c_{A0}-c_A)-V_rk_0(T)\,c_A^n, \qquad \text{(IV,192)}$$

$$\rho g V_r c_p\frac{dT}{d\tau}=V_v\rho g c_p(T_0-T)-K_VF(T-T_{FR})+V_rk_0(T)\,c_A^n(-\Delta H), \qquad \text{(IV,193)}$$

ces équations étant linéarisées dans un voisinage petit du régime étudié.

La linéarisation des équations (IV,192) et (IV,193) donne pour une réaction du premier ordre ($n=1$):

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\Delta c_A}{d\tau}&=-\left[\frac{1}{\tau}+k_0(T_s)\right]\Delta c_A-\frac{E}{RT^2}k_0(T_s)\,c_{As}\Delta T,\\ \frac{d\Delta T_A}{d\tau}&=\frac{\Delta H}{c_p\rho g}k_0(T_s)\,\Delta c_A-\\ &-\left[\frac{1}{\tau}+\frac{K_V}{V_v\rho g c_p}-\frac{\Delta H}{\rho g c_p}\cdot\frac{E}{RT^2}k_0(T_s)\,c_{As}\right]\Delta T\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV,194)}$$

où Δc_A est l'écart de la concentration à sa valeur c_{As} dans le régime étudié, et ΔT_A, l'écart de la température à sa valeur T_s dans ce régime.

Les valeurs de c_{As} et T_s sont déterminées en résolvant les équations qui décrivent le régime étudié en état stationnaire (statique):

$$V_v (c_{A0} - c_A) - V_r k_0 (T) c_A = 0,$$

$$V_v \rho g c_p (T_0 - T) - K_V F (T - T_{FR}) + V_r k_0 (T) c_A \Delta H = 0. \quad \text{(IV,195)}$$

On peut écrire le système (IV,194) sous la forme:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\Delta c_A}{d\tau} &= \alpha_{11}\Delta c_A + \alpha_{12}\Delta T \\ \frac{d\Delta T_A}{d\tau} &= \alpha_{21}\Delta c_A + \alpha_{22}\Delta T \end{aligned}\right\} \quad \text{(IV,196)}$$

où les coefficients α_{ik} sont explicités dans le système (IV,194).

Le système (IV,196) — et aussi, par conséquent, le régime étudié — sera stable si les racines λ de l'équation caractéristique de ce système,

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - \lambda & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - (\alpha_{11} + \alpha_{22})\lambda + \alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{21}\alpha_{12} = 0, \quad \text{(IV,197)}$$

sont des nombres réels négatifs ou ont des parties réelles négatives s'il s'agit de racines complexes, ce qui exige que soient vérifiées les conditions

$$-(\alpha_{11} + \alpha_{22}) > 0, \quad \text{(IV,198)}$$

$$\alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}\alpha_{21} > 0; \quad \text{(IV,199)}$$

compte tenu des expressions des α_{ik} données par les équations (IV,194), ces conditions prennent la forme

$$\frac{2}{\tau} + \frac{K_V F}{V_v \rho g c_p} + k_0 (T_s) - \frac{(\Delta H) E}{\rho g c_p R T^2} k_0 (T_s) c_A > 0, \quad \text{(IV,200)}$$

$$[1 + k_0 (T_s) \tau] \left(1 + \frac{K_V F}{V_v \rho g c_p}\right) - \frac{(\Delta H) E}{\rho g c_p R T^2} k_0 (T_s) c_A > 0. \quad \text{(IV,201)}$$

Le sens physique de l'équation (IV,201) peut être précisé si on la représente sous la forme

$$V_v \rho g c_p + K_V F > V_r (-\Delta H) \frac{E}{RT^2} \frac{k_0 (T_s) c_0}{\left[1 + \frac{V_r}{V_v} k_0 (T_s)\right]^2}. \quad \text{(IV,202)}$$

Le premier membre de l'inégalité (IV,202) est la dérivée par rapport à la température de la quantité de chaleur évacuée du réacteur, égale à

$$Q_{\text{évac}} = V_v \rho g c_p T + K_v F (T - T_{FR});$$

alors, en effet,

$$\frac{dQ_{\text{évac}}}{dT} = V_v \rho g c_p + K_V F.$$

On peut montrer de même que le second membre de l'inégalité (IV,202) est la dérivée de la quantité de chaleur dégagée dans le réacteur ; en effet,

$$Q_{\text{dég}} = V_r(-\Delta H)\frac{k_0(T_s)\,c_{A_0}}{1+\frac{V_r}{V_v}k_0(T_s)} + V_v T_0,$$

d'où

$$\frac{dQ_{\text{dég}}}{dT} = V_r(-\Delta H)\frac{E}{RT^2}\frac{k_0(T_s)\,c_{A_0}}{\left[1+\frac{V_r}{V_v}k_0(T_s)\right]^2}.$$

Ainsi, la condition (IV,201) ou (IV,202) est équivalente à la condition

$$\frac{dQ_{\text{évac}}}{dT} > \frac{dQ_{\text{dég}}}{dT}, \qquad \text{(IV,203)}$$

qui exprime que la pente de la courbe de consommation de chaleur en coordonnées $Q - T$ doit être supérieure à celle de la courbe d'arrivée de chaleur.

On a vu ci-dessus que pour que le régime de travail du réacteur soit stable, il faut que les conditions (IV,200) et (IV,201) soient vérifiées. Toutefois, on peut parfois juger de la stabilité de ce régime en remplissant une seule des conditions (IV,200) ou (IV,201). Par combinaison de ces deux conditions, on peut montrer que si l'on a l'inégalité

$$\tau < \frac{V_v \rho g c_p}{K_V F}\cdot\frac{1-x}{x} \qquad \text{(IV,204)}$$

alors la condition (IV,203), qui s'écrit aussi (IV,202), est nécessaire et suffisante pour que le régime de travail du réacteur soit stable. Si (IV,204) n'est pas satisfaite, c'est l'inégalité (IV,200) qui devient la condition nécessaire et suffisante de stabilité du régime.

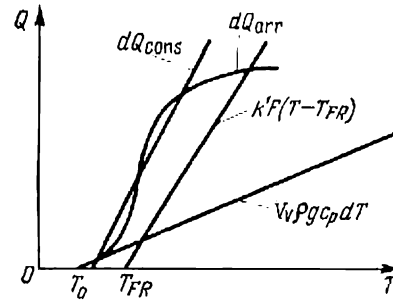


Fig. IV-40. Conditions de stabilité d'un réacteur: $d\theta_{\text{cons}} = d\theta_{\text{évac}}$; $dQ_{\text{arr}} = dQ_{\text{dég}}$

On peut fournir une interprétation concrète de la relation (IV,203) à l'aide d'un diagramme en S. La fig. IV-40 représente le profil de température d'un réacteur de mélange idéal, qui est caractérisé, comme à l'habitude, par une courbe en forme de S, avec une montée rapide de la température pour des degrés de transformation faibles et un ralentissement intense de cette montée pour les grandes valeurs de x ; autrement dit, ce profil dénote un rapide dégagement de chaleur à l'instant initial et un amortissement au moment où un degré de transformation élevé a été atteint.

La quantité de chaleur évacuée en conditions adiabatiques est entièrement déterminée par la différence de chaleur entre le courant à l'entrée et à la sortie du réacteur, ce qu'on peut figurer par une droite coupant l'axe des abscisses au point T_0 (température à l'entrée). En conditions polytropes, la courbe d'évacuation de la chaleur coupe l'axe en un point de température plus basse, correspondant à la température de l'agent réfrigérant.

Il suit de la fig. IV-40 qu'on peut avoir plusieurs points d'intersection des courbes d'arrivée et d'évacuation de la chaleur, c'est-à-dire plusieurs états stationnaires. D'une manière générale, la position des points d'intersection dépend du choix des conditions de travail du processus (température d'entrée, degré de transformation, temps de séjour) et de sa cinétique (cf. fig. IV-29 et IV-30).

Si, au-delà des points d'intersection, la courbe d'évacuation de la chaleur se place au-dessus de la courbe d'arrivée de la chaleur, le réacteur fonctionne dans un état stable. Dans le cas contraire, on a pour le réacteur un état de fonctionnement instable.

Réacteur de mélange idéal [15]. Dans un réacteur polytrope de mélange idéal, la quantité de chaleur évacuée du système est, d'après ce qui précède:

$$V_V \rho g c_p (T_F' - T_0) + K_V F_V V_r (T_F - T_{FR}), \qquad \text{(IV,205)}$$

où F_V est la surface de refroidissement, en m^2/m^3.

En introduisant la température adiabatique, nous représenterons la quantité de chaleur évacuée sous forme adimensionnée:

$$Q'_{cons} = \frac{1 + K_V \frac{F_V \tau_n}{\rho g c_p}}{T_a} (T_F - T_0'), \qquad \text{(IV,206)}$$

où T_0' est la température apparente du mélange en réaction à l'entrée dans le réacteur:

$$\frac{T_0' - T_0}{T_{FR} - T_0} = \frac{\frac{K_V F_V \tau_n}{\rho g c_p}}{1 + \frac{K_V F_V \tau_n}{\rho g c_p}}. \qquad \text{(IV,207)}$$

Il résulte des équations (IV,206) et (IV,207) que l'évacuation de chaleur et la température d'entrée dépendent dans le système du temps de séjour τ_n ou de la vitesse de l'alimentation.

Considérons des réactions parallèles du type:

$$A \xrightarrow{k_1} R, \quad w_{rR} = k_1 c_A; \quad A \xrightarrow{k_2} S, \quad w_{rS} = k_2 c_A,$$

et des réactions en série du type:

$$A \rightarrow R, \; w_{rA} = k_1 c_A, \; w_{rR} = k_1 c_A - k_2 c_R;$$
$$R \rightarrow S, \quad w_r = k_2 c_R.$$

Supposons que R soit le produit que l'on cherche à obtenir et S un sous-produit. Pour une réaction parallèle, le dégagement de chaleur sera

$$-[\Delta H_1 k_1 + \Delta H_2 k_2]\, c_A V_r, \qquad \text{(IV,208)}$$

où c_A est la concentration de A dans un réacteur de mélange idéal, qui vaut (cf. tableau IV-3) :

$$c_A = \frac{c_{A_0}}{1+(k_1+k_2)\,\tau_n}. \qquad \text{(IV,209)}$$

Pour calculer la quantité de chaleur dégagée sous forme adimensionnée, nous diviserons la chaleur réellement dégagée par la plus grande chaleur possible pouvant être dégagée, qui a pour expression :

$$\left.\begin{array}{ll} -\Delta H_2 c_{A_0} V_v & \text{pour} \quad \Delta H_1 < \Delta H_2 \\ -\Delta H_1 c_{A_0} V_v & \text{pour} \quad \Delta H_1 > \Delta H_2 \end{array}\right\} \qquad \text{(IV,210)}$$

En introduisant alors le rapport $H = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_1}$, nous obtiendrons :

pour $H > 1$,

$$Q'_r = \frac{(k_1+k_2 H)\,\tau_n}{[1+(k_1+k_2)\,\tau_n]\,H}; \qquad \text{(IV,211)}$$

pour $H < 1$,

$$Q'_r = \frac{(k_1+k_2 H)\,\tau_n}{1+(k_1+k_2)\,\tau_n}, \qquad \text{(IV,212)}$$

où Q'_r est la chaleur apportée du fait de la réaction.

Pour les réactions en série, le dégagement de chaleur est

$$-V_r\,[\Delta H_1 \cdot k_1 c_A + \Delta H_2 \cdot k_2 c_R]. \qquad \text{(IV,213)}$$

A l'état stable, on a :

$$c_A = \frac{c_{A_0}}{1+k_1\tau_n}, \qquad c_R = \frac{k_1\tau_n c_{A_0}}{(1+k_1\tau_n)(1+k_2\tau_n)}.$$

Le dégagement maximal de chaleur vaut

$$-(\Delta H_1 + \Delta H_2)\, c_{A_0} V_v, \qquad \text{(IV,214)}$$

d'où

$$Q'_r = \frac{k_1\tau_n\,[1+(1+H)\,k_2\tau_n]}{(1+k_1\tau_n)(1+k_2\tau_n)(1+H)}. \qquad \text{(IV,215)}$$

Pour des réactions en série, on trouve :

$$T_a = \frac{-\Delta H_1 c_{A_0}\,(1+H)}{\rho g c_p}.$$

Afin de comparer le comportement réel des deux types de réactions considérés, nous introduirons la température T_R pour laquelle les

constantes de vitesse des réactions désirée (k_1) et non désirée (k_2) deviennent égales, leur valeur commune étant k_R:

$$k_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT_R}\right) = k_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT_R}\right) = k_R, \qquad \text{(IV,216)}$$

$$T_R = \frac{E_1(b-1)}{R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}, \qquad k_R = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{b-1}}. \qquad \text{(IV,217)}$$

où $b = E_2/E_1$.

Le rapport b des énergies d'activation constitue une mesure de la variation de la sélectivité avec la température, si l'on entend par sélectivité le rapport $c_R/(c_R + c_S)$. Plus b diffère de un et plus la sélectivité varie avec la température: pour $b > 1$, la sélectivité augmente lorsque la température décroît; pour $b < 1$, elle croît lorsque la température s'élève.

Introduisons maintenant des rapports sans dimensions. Soient $K = k_1/k_R$ la constante de vitesse de la première réaction, $K_b = k_2/k_R$ celle de la seconde réaction, $T = T_F/T_R$ la température dans le réacteur, $\theta = k_R V_r/V_V$ le temps de séjour.

Si $b > 1$, le réacteur fonctionne à un niveau de température $T < 1$; si $b < 1$, il fonctionne à un niveau de température $T > 1$, avec une haute sélectivité. Pour des valeurs choisies des paramètres b, RT_R/E_1, H et τ_n, on peut pour calculer Q'_{cons} et Q'_r utiliser les équations adimensionnées suivantes:

$$Q'_{\text{cons}} = \frac{1 + \frac{K_V F_V \theta}{\rho g c_p k_R}}{T_a} (T_F - T'_0). \qquad \text{(IV,218)}$$

Pour des réactions parallèles, on a:
pour $H > 1$,

$$T_a = -\frac{c_{A_0} H_1 H}{\rho g c_p T_R}, \qquad \text{(IV,219)}$$

$$Q'_r = \frac{(K + K_b H)\theta}{[1 + (K + K_b)\theta] H}; \qquad \text{(IV,220)}$$

pour $H < 1$,

$$T_a = -\frac{c_{A_0} \Delta H_1}{\rho g c_p T_R}, \qquad \text{(IV,221)}$$

$$Q'_r = \frac{(K + K_b H)\theta}{1 + (K + K_b)\theta}. \qquad \text{(IV,222)}$$

Pour des réactions en série, on trouve:

$$T_a = -\frac{c_{A_0} \Delta H_1 (1 + H)}{\rho g c_p T_R} \qquad \text{(IV,223)}$$

$$Q'_r = \frac{K\theta[1 + (1 + H) K_b \theta]}{(1 + K\theta)(1 + K_b)(1 + H)}. \qquad \text{(IV,224)}$$

A partir des équations ci-dessus, la température sans dimensions à l'intérieur du réacteur est définie par la relation

$$T = \frac{1}{1 - \left(\frac{RT_R}{E_1}\right) \ln K} = \frac{1}{1 - [(b-1)/\ln(k_2/k_1)] \ln K}. \quad \text{(IV,225)}$$

Les fig. IV-41 et IV-42 (réactions parallèles) et la fig. IV-43 (réactions en série) représentent la forme générale de la variation de

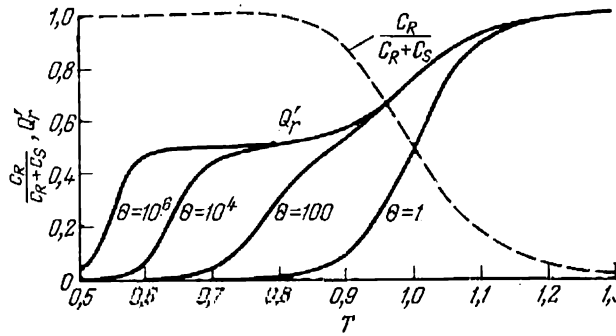


Fig. IV-41. Variation du dégagement de chaleur et de la sortie de produit en fonction du temps de séjour et de la température dans le réacteur pour des réactions parallèles ($H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 16{,}7$)

Q_r' et de $c_R/(c_R + c_S)$ en fonction de la température adimensionnée T du réacteur et du temps de séjour adimensionné θ. Ces figures montrent que lorsque le temps de séjour augmente, le niveau de

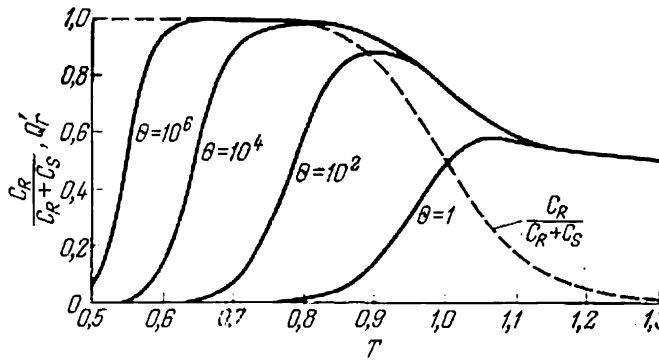


Fig. IV-42. Variation du dégagement de chaleur et de la sortie de produit en fonction du temps de séjour et de la température dans le réacteur pour des réactions parallèles ($H = 0{,}5$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 16{,}7$)

température pour lequel a lieu la réaction diminue et la sélectivité croît. Si $b < 1$, il faut élever le niveau de température et diminuer le temps de séjour pour arriver à une haute sélectivité. Lorsque le degré de transformation est élevé, deux extrema prennent naissance:

l'un pour une sélectivité faible ($Q < 1000$, cf. fig. IV-41 et IV-42), qui donne une courbe en S, l'autre pour une sélectivité élevée ($Q > 1000$, cf. fig. IV-43), qui donne une courbe en double S.

Considérons maintenant les états stables de travail d'un réacteur polytrope de mélange idéal.

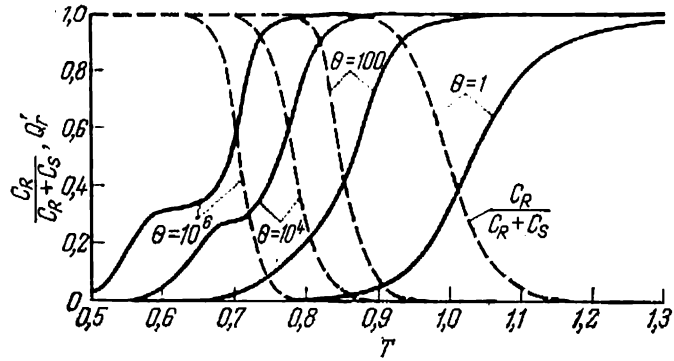


Fig. IV-43. Variation du dégagement de chaleur et de la sortie de produit en fonction du temps de séjour et de la température dans le réacteur pour des réactions en série ($H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 16{,}7$)

Degré de transformation élevé et faible sélectivité. Lorsque la vitesse de transformation est élevée et la sélectivité faible, la courbe a une forme générale analogue au type de courbe relatif à une seule réaction; en effet, la sélectivité est si basse que la température d'écoulement est pratiquement la même dans les deux réactions.

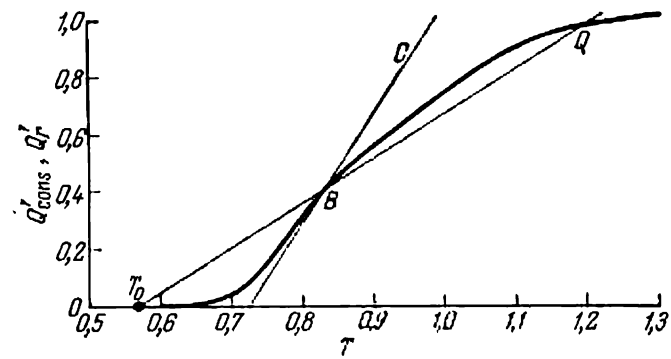


Fig. IV-44. Stabilité du régime de travail d'un réacteur polytrope de mélange idéal pour des réactions parallèles ($\theta = 100$; $H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 16{,}7$)

On donne fig. IV-44 le graphique de la stabilité pour des réactions parallèles; T_0 est ici la température d'entrée et B le point de fonctionnement cherché, en lequel la quantité de produit R est la meilleure possible. Dans les conditions considérées, un régime adiabatique au point P et au-dessus de lui est impossible, puisque

la droite joignant les points T_0 et B ne donne un état stable stationnaire qu'en les points T_0 et Q, mais avec une plus grande quantité de produit S en Q.

Ainsi, le point B définit un état stationnaire instable. Par suite, pour obtenir un état stationnaire stable, il faut exercer un refroidissement (pente plus élevée de la droite d'évacuation de la chaleur), ce qu'on représente par le point C, la ligne BC représentant le cas limite où l'état stable est atteint. Toutefois, cette solution a un défaut: la température de l'agent réfrigérant doit être supérieure

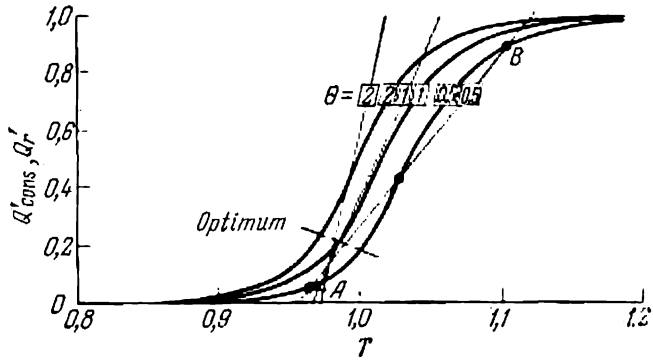


Fig. IV-45. Influence de la variation de la charge sur les états stables d'un réacteur pour des réactions en série ($H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 30$; $\Delta T_A = 1$; $T_0 = 0{,}850$; $T_F = 0{,}978$).

à celle du mélange initial, et l'évacuation de la chaleur devient dépendante de la charge du réacteur, c'est-à-dire du temps de séjour θ. Lorsque varient le temps de séjour θ (charge) et la température à l'entrée, la concentration du réactif dans l'alimentation ou la température de l'agent réfrigérant doivent varier plus fortement pour garder la même sortie de produit.

La fig. IV-45 montre l'influence de la variation de charge (temps de séjour θ) sur la régulation du processus pour des réactions en série. On suppose que le réacteur fonctionne au plus bas de ses régimes stables stationnaires, pour un temps de contact $\theta = 1$. Quand la vitesse d'alimentation diminue de moitié ($\theta \to 2$), il se forme un excès de produit non désiré. Quand la charge double ($\theta \to 0{,}5$), trois états stationnaires prennent naissance. Suivant le comportement dynamique du réacteur, deux états stationnaires stables sont possibles. Au point A le degré de transformation est trop petit, et au point B le produit initial est transformé presque en entier en le produit non désiré.

Degré de transformation et sélectivité élevés. La fig. IV-46 représente la variation de Q'_r et Q'_{cons} en fonction de la température dans le réacteur. Il suit de cette figure que cinq états stationnaires sont possibles: 1) stable (bas degré de transformation); 2) instable

(l'amortissement mène au point *1*, et l'amplification, au point *3*); 3) stable (degré de transformation de R élevé, degré de transformation de S faible); 4) instable, menant au point *3* ou *5*; 5) stable (degré de transformation de S élevé, degré de transformation de R faible).

Le régime souhaitable de fonctionnement du réacteur est constitué par les conditions correspondant au point *3*. Si l'on augmente progressivement la concentration du réactif dans l'alimentation,

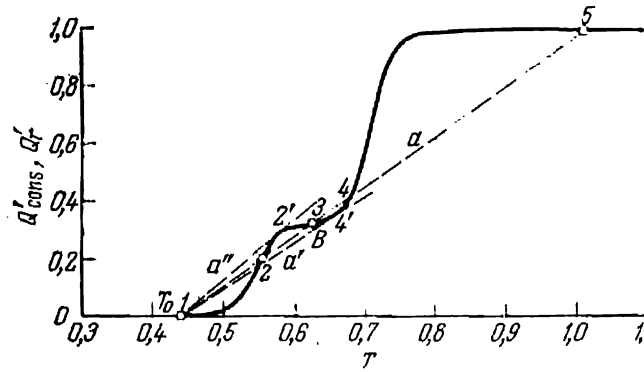


Fig. IV-46. Détermination graphique des limites des régimes stables dans un réacteur adiabatique et pour des réactions en série ($H = 2$; $b = 2$; $E_1/RT_R = 16{,}7$; $\theta = 10^6$).

la pente de la ligne *a* devient plus faible, le point *3* se déplace vers la droite et le point *4* vers la gauche. Lorsque la ligne *a* coïncide avec la ligne *a'*, les points *3* et *4* se confondent en le point *4'*, pour lequel l'arrivée de la chaleur est toujours supérieure à son évacuation quel que soit le sens de variation de la température. En fin de compte, lorsque la température s'élève, les perturbations qu'elle subit ne conduiront à un état stable qu'en le seul point *5*. Si l'on diminue la concentration du réactif jusqu'à des valeurs correspondant à la ligne *a''*, il se produira un amortissement complet quand on aura atteint le point 2'.

Réacteur à tuyau. Considérons un réacteur à écoulement avec tuyau, pourvu d'un échangeur de chaleur du type « tuyau dans tuyau ». La distribution avec la longueur du réacteur de la temperature dans la zone de réaction est représentée schématiquement fig. IV-47.

Pour un réacteur donné, le profil de température est conditionné par le fait que le volume du réacteur dans lequel la chaleur se dégage par suite de la réaction est proportionnel au carré du diamètre, alors que la surface de soustraction de la chaleur est proportionnelle au diamètre. Donc, l'instabilité apparaît plus rarement dans les tuyaux de grand diamètre que dans ceux de petit diamètre. Il con-

vient de noter que si l'on excepte les réactions autodiabatiques et les réactions avec période d'induction, la vitesse de réaction maximale, pour une température donnée, est la vitesse à la période initiale, c'est-à-dire à l'entrée dans le réacteur, là où surgit le danger d'une montée brusque de la température.

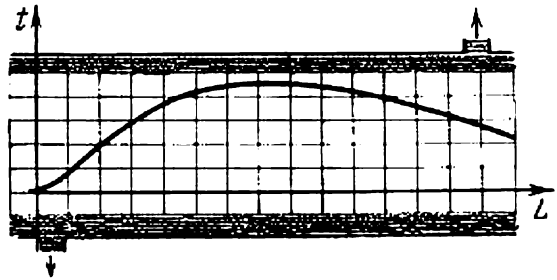


Fig. IV-47. Distribution de la température dans un réacteur à tuyau

Portons sur l'axe des abscisses la température T de la masse réagissante dans le réacteur, et sur l'axe des ordonnées la quantité de chaleur par unité de volume de la masse réagissante dégagée en 1 h ;

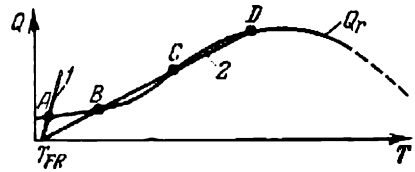


Fig. IV-48. Conditions de stabilité du régime de fonctionnement d'un réacteur à tuyau :
1, 2 — courbes d'évacuation de la chaleur ; Q_r — chaleur de réaction (courbe d'arrivée de la chaleur)

nous obtiendrons alors pour un réacteur de déplacement idéal le graphique représenté sur la fig. IV-48.

La pente de la courbe d'arrivée de la chaleur commence par croître par suite de l'influence exponentielle de la température sur la vitesse de réaction. Après que la température adiabatique ait été atteinte, la vitesse de réaction se rapproche de zéro. Pour une chemise de température constante et un coefficient de transmission de la température constant, les lignes d'évacuation de la chaleur ont une pente égale à $K_V F$ et coupent l'axe des abscisses au point correspondant à la température T_{FR} de l'agent réfrigérant.

La fig. IV-48 traite deux cas de la transmission de chaleur. La droite *1* coupe la courbe d'arrivée de la chaleur en point *A* pour lequel la vitesse de réaction est maximale. Ce point *A* détermine un régime de travail stable du réacteur, puisqu'une légère élévation de la température de la masse en réaction entraîne pour la chaleur

une évacuation plus rapide que l'amenée. Un léger abaissement de la température provoque lui aussi une autocorrection. La droite *2* coupe la courbe d'arrivée de la chaleur aux points *B*, *C* et *D*. Le réacteur est stable aux points *B* et *D* et instable au point *C*.

Aux points *A*, *B* et *D*, le réacteur est stable pour cette raison que la ligne d'évacuation de la chaleur a en ces points une pente supérieure à celle de la tangente à la courbe d'arrivée de la chaleur :

$$\frac{dQ_{\text{cons}}}{dT} > \frac{dQ_{\text{arr}}}{dT}.$$

Les conditions de fonctionnement au point *D* ne présentent pas d'intérêt pratique, puisque la réaction y est en fait en voie d'achèvement. Si les points *B* et *C* étaient voisins l'un de l'autre, le réacteur se trouverait dans un état potentiellement instable. Une élévation rapide de la température dans la chemise se traduira par un déplacement vers la droite de la ligne d'évacuation de la chaleur ; la température dans le réacteur peut alors s'élever de *B* à *C*, ce qui donnera une température bien plus élevée lors du rétablissement de la température normale dans la chemise. Dans le cas présent, c'est la différence des températures entre *B* et *C* qui mesure la stabilité du régime de travail du récteur. Cette différence doit provenir des fluctuations de température suscitées dans le réacteur par la variation de l'arrivée des réactifs, ou par la variation du courant de l'agent réfrigérant, de sa température ou de ses concentrations à l'entrée.

Dans le calcul thermique d'un réacteur, la question centrale est celle du choix de la température de l'agent réfrigérant. Si cette température est choisie trop basse, la réaction ne démarrera tout simplement pas ; aussi faut-il discuter cette question plus en détail, en tenant compte de la stabilité thermique. Nous mènerons cette discussion sur l'exemple suivant.

Exemple IV-10. Pour une réaction du premier ordre, la vitesse volumique du réactif est $V_v = 0{,}835$ m³/h ; $C_0 = 3{,}2$ kmoles/m³ ; $(-\Delta H) = 54\,428$ kJ/kmoles = 13 000 kcal/moles. La température initiale est de 100 °C ; la plage

Tableau IV-8

Température, °C	Constante de vitesse de la réaction, h⁻¹	Degré de transformation en conditions adiabatiques, %	$Q_r = w_r(-\Delta H) = kc_0(1-x)(-\Delta H)$ kcal·m⁻³·h⁻¹·10⁻³
100	12	0	500
110	20	4	795
120	32	8	1220
130	54	12	1970
140	88	16	3080
150	132	20	4400
350	—	100	—

Tableau IV-19

Indices	Diamètre du tuyau interne, mm		
	25	50	75
Aire F_V, m^2/m^3	150	76,5	55
Coefficient de transmission de chaleur K_V, $kcal \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot degrés^{-1}$ . .	1100	900	675
$K_V F_V \cdot 10^{-3}$	165	69	37,1

de température indispensable au fonctionnement du réacteur est de 110-120 °C; au-delà de ces températures, les produits non souhaités voient leur quantité croître. Le tableau IV-8 donne ces caractéristiques fondamentales du processus

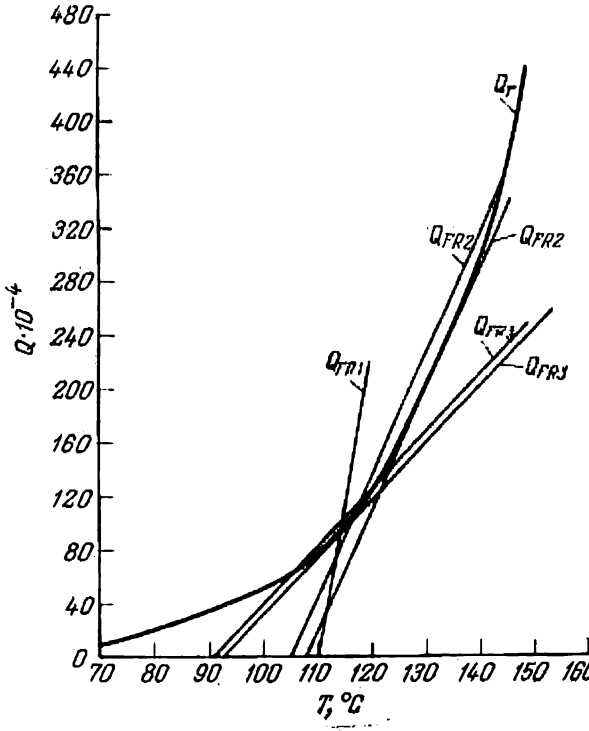


Fig. IV-49. Calcul d'un réacteur polytrope (exemple IV-10)

On donne pour le tuyau interne les relations suivantes (tableau IV-9).

S o l u t i o n. La quantité de chaleur transmise par l'agent réfrigérant est définie par l'équation

$$Q_{FR} = K_V F_V (T_r - T_{FR}),$$

où T_r est la température dans le réacteur et T_{FR} celle de l'agent réfrigérant.

Pour un T_r donné, on peut trouver la différence maximale de températures $T_r - T_{FR}$ à partir de cette dernière équation, en y portant les valeurs de $K_V F_V$ et en y substituant à Q_{FR} les valeurs des chaleurs de dégagement données dans le tableau IV-8 en fonction de T_r.

On construit (fig. IV-49) le graphique de Q_r et celui de Q_{FR} respectivement pour les trois diamètres du tuyau (Q_{FR1}, Q_{RR2} et Q_{FR3}).

Diamètre du tuyau 25 *mm*. Dans ce cas, pour $T_r = 115$ °C, la température de l'agent réfrigérant est $T_{FR} = 110$ °C. Si l'on élève T_{FR} jusqu'à 115 °C, la température maximale dans le réacteur atteindra la valeur $T_r = 122$ °C, sans que le régime de travail du réacteur cesse d'être stable. Si les oscillations de température n'excèdent pas 5 °C, le réacteur fonctionnera de manière stable.

Diamètre du tuyau 50 *mm*. Dans ce cas, pour une température T_r égale ou inférieure à 115 °C, la température de l'agent réfrigérant doit être de l'ordre de 101 °C. Toutefois, si l'on élève T_{FR} jusqu'à 105 °C (cf. fig. IV-49), la vitesse d'évacuation de la chaleur ne deviendra égale à celle de l'arrivée de la chaleur qu'à 117 °C. Ce point est stable, mais le processus sera déjà manifestement instable pour $T_{FR} = 107$ °C. Afin de prévenir une élévation de la température de l'agent réfrigérant, un contrôle de la température plus rigoureux que dans le cas où le tuyau a pour diamètre 25 mm est nécessaire. La température de l'agent réfrigérant doit être maximale à ± 2 °C près si l'on veut que le « point chaud » se maintienne dans le réacteur à 110-120 °C.

Diamètre du tuyau 75 mm. La différence des températures atteint 20 °C. Le réacteur ne peut pas fonctionner dans les limites de température fixées (110-120 °C). Le point d'intersection de Q_r et Q_{FR3} est atteint à 108 °C si $T_{FR} = 91$ °C, et à 115 °C si $T_{FR} = 92$ °C. La gamme de variation possible des températures est réduite à ± 1 °C.

D'après ce qui vient d'être dit, on peut énoncer la règle suivante pour trouver la différence des températures critique $\Delta T_{cr} = T_r - T_{FR}$ en fonction du degré de transformation : ΔT_{cr} est inversement proportionnelle au degré de transformation pour chaque degré. Par exemple, pour un degré de transformation de 5 % pour 1 °C, ΔT_{cr} a pour valeur $\Delta T_{cr} = 1/0{,}05 = 20$ °C ; si $x = 8$ % pour 1 °C, ΔT_{cr} vaut $1/0{,}08 = 12{,}5$ °C.

Introduction d'un régulateur dans le système. L'introduction d'un régulateur permet la conduite du processus en régime stable grâce au maintien des conditions d'accroissement de la pente de la tangente à la courbe d'évacuation de la chaleur ; ceci s'obtient en abaissant la température de la chemise et en augmentant la vitesse d'amenée de l'agent réfrigérant lorsque T_r s'élève.

Pour un état instationnaire, nous exprimerons l'équation différentielle du réacteur sous la forme

$$\rho g c_p \frac{dT_r}{d\tau} = \frac{dQ_r}{dT_r} T_r - K_V F_V (T_r - T_{FR}). \qquad \text{(IV,226)}$$

Récrivons l'équation (IV,226) :

$$\left(\frac{\rho g c_p}{K_V F_V - \frac{dQ_r}{dT_r}}\right) \frac{dT_r}{d\tau} + T_r = \frac{K_V F_V T_{FR}}{K_V F_V - \frac{dQ_r}{dT_r}}. \qquad \text{(IV,227)}$$

Introduisons les notations

$$T = \frac{\rho g c_p}{K_V F_V - \frac{dQ_r}{dT_r}}, \qquad K_r = \frac{K_V F_V}{K_V F_V - \frac{dQ_r}{dT_r}}.$$

Alors

$$T\frac{dT_r}{d\tau}+T_r=K_rT_{FR}. \qquad \text{(IV,228)}$$

En transformant par Laplace, nous obtiendrons: $TT_rp + T_r = K_rT_{FR}$, d'où

$$\frac{T_r}{T_{FR}}=\frac{K_r}{T_p+1}. \qquad \text{(IV,229)}$$

La constante de temps fictive T du réacteur devient très grande lorsque dQ_r/dT_r devient voisin de K_VF_V; ceci indique que dans les conditions données, le réacteur atteint très lentement son état stationnaire.

Nous introduirons un régulateur proportionnel, qui donne dans la chemise une variation ΔT_{FR} proportionnelle à la variation de la température ΔT_r dans le réacteur, avec un coefficient d'amplification K_s:

$$K_S=-\frac{\Delta T_{FR}}{\Delta T_r}=\frac{T_{FR0}-T_{FR}}{T_r-T_{r0}}, \qquad \text{(IV,230)}$$

$$T_{FR}=T_{FR0}-K_S(T_r-T_{r0}), \qquad \text{(IV,231)}$$

où l'indice 0 se réfère à des conditions normales données.

Le coefficient d'amplification total du système s'obtient en multipliant le coefficient d'amplification du système de contrôle (capteur, régulateur, soupape et chemise) par celui, K_r, du réacteur, ce qui permet d'augmenter la pente de la ligne d'évacuation de la chaleur et donc d'élever la différence des températures critique. La quantité de chaleur à évacuer est alors

$$Q_{FR}=K_VF_V(T_r-T_{FR})=$$
$$=K_VF_V[T_r(K_S+1)-T_{FR0}-K_S\,T_{r0}]. \qquad \text{(IV,232)}$$

Ainsi, lorsqu'on introduit un régulateur proportionnel, la pente de la ligne d'évacuation de la chaleur est augmentée par le facteur $(K_S + 1)$.

10. Détermination du profil de température optimal dans les réacteurs polytropes

La température, au cours d'une réaction, reste invariable dans les réacteurs isothermes et varie suivant une relation bien déterminée avec le degré de transformation et la valeur de l'effet thermique dans les réacteurs adiabatiques; dans les réacteurs polytropes, au contraire, la température peut varier suivant une loi arbitraire, indépendamment du degré de transformation et de la grandeur de l'effet thermique de la réaction.

Ce fait pose le problème de l'optimisation des réacteurs polytropes par rapport à la température, c'est-à-dire de la détermination du profil optimal (dans le temps ou l'espace) de la température;

ce profil est celui pour lequel la vitesse du processus est à tout instant, ou bien dans toute section du réacteur à tuyau, la plus grande possible[16].

Examinons par exemple la stratégie optimale de variation de la température pour une réaction réversible du premier ordre ($A \rightleftarrows R$), dont la cinétique est décrite par l'équation

$$w_r = c_{A_0} \frac{dx_A}{d\tau} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{A_0}(1 - x_A) - k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) c_{A_0} x_A, \qquad \text{(IV, 233)}$$

où c_{A0} est la concentration initiale du réactif A ; x_A, le degré de transformation relatif à A ; E_1 et E_2, les énergies d'activation respectivement pour les réactions directe et inverse ; k_{01} et k_{02}, les multiplicateurs des exponentielles des constantes de vitesse pour les réactions directe et inverse ; R, la constante universelle des gaz ; T, la température absolue.

On peut déterminer la température optimale correspondant à un degré de transformation x_A quelconque en prenant la dérivée de la vitesse de réaction et en l'égalant à zéro :

$$\frac{\partial w_r}{\partial T} = c_{A_0}(1 - x_A) k_{01} E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - $$
$$- c_{A_0} x_A k_{02} E_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) = 0, \qquad \text{(IV,234)}$$

$$T_{\text{opt}} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln\left[\frac{E_2 k_{02} x_A}{E_1 k_{01}(1 - x_A)}\right]}, \qquad \text{(IV,235)}$$

où T_{opt} est la valeur optimale de la température.

On peut calculer de façon analogue la température optimale en fonction du degré de transformation pour des réactions réversibles des 2ème et 3ème ordres.

Il est commode de représenter l'équation (IV,235) sous la forme

$$\frac{1}{T_{\text{opt}}} = \frac{\ln(A_2 A_3)}{A_1}. \qquad \text{(IV,235a)}$$

Ici, $A_1 = (E_2 - E_1)/R$; $A_2 = k_{02}E_2/k_{01}E_1$; A_3 est une fonction de x_A dont l'expression dépend du type et de l'ordre de la réaction réversible :

pour une réaction du 1er ordre,

$$A_3 = x_A/(1 - x_A);$$

pour une réaction du 2ème ordre du type $A + B \rightleftarrows R + S$,

$$A_3 = x_A^2/(1 - x_A)(M - x_A);$$

pour une réaction du 2ème ordre du type $A + B \rightleftarrows R + S$,

$$A_3 = c_{A_0} x_A^2/(1 - x_A);$$

pour une réaction du 2ème ordre du type $A + B \rightleftarrows R$,

$$A_3 = x_A/(1 - x_A)(M - x_A)\, c_{A_0},$$

où $M = c_{B_0}/c_{A_0}$.

Dans un système de coordonnées semi-logarithmiques, l'équation (IV,236) est celle d'une droite de pente A_1^{-1}.

Ainsi, en calculant A_1 et les produits A_2A_3 pour une série de valeurs du degré de transformation x_A, choisies dans un intervalle allant de 0 à un degré de transformation fini x_{Ak}, on peut construire d'après l'équation (IV,236) un graphique en coordonnées $T_{opt} - x_A$, puis déterminer les valeurs des températures optimales en joignant les points correspondant aux valeurs T_{opt} et x_A, enfin trouver la variation cherchée de T_{opt} en fonction de x_A (fig. IV-50).

Il faut noter que des contraintes sont toujours imposées à la valeur initiale de la température; ces contraintes sont déterminées par des considérations économiques ou techniques.

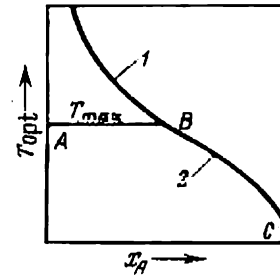


Fig. IV-50. Calcul de la température optimale (exemple IV-11):
1 — courbe théorique; 2 — courbe avec contrainte

Exemple IV-11. Déterminer la stratégie optimale de variation de la température lorsque le degré de transformation et le temps de séjour varient, pour une réaction réversible du 1er ordre, $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$, qui a lieu dans un réacteur à action périodique. Données initiales; multiplicateurs des exponentielles $k_{01} = 69{,}5$ mn^{-1}, $k_{02} = 5555{,}0$ mn^{-1}; énergie d'activation $E_1 = 5556$ kcal·kg^{-1}× ×moles^{-1}; $E_2 = 1112$ kcal·kg^{-1}·moles^{-1}. La limite supérieure admissible pour la température est de 532 °K. Le degré de transformation exigé pour le réactif initial est de 0,8.

Solution. On se donne une série de valeurs de x_A dans l'intervalle allant de 0 à 0,8, et l'on trouve à l'aide de l'équation (IV-235) les valeurs de la température optimale qui leur correspondent:

x_A	0	0,15	0,20	0,40	0,60	0,80
T_{opt}, °K . . .	805	805	750	595	510	430

On obtient la loi de variation optimale de la température avec le temps au terme de l'intégration numérique ou graphique de (IV,233). Les résultats du calcul sont donnés ci-dessous:

x_A	0	0,15	0,20	0,40	0,60	0,80
τ, mn . . .	0	0,1	0,2	0,7	3,0	11,0
T, °K . . .	805	805	750	595	510	430

11. Réacteurs autothermiques

On qualifie d'*autothermiques* les réacteurs dans lesquels on se sert de la chaleur de réaction pour réchauffer les réactifs initiaux. On peut ainsi organiser le processus de façon telle qu'il se maintienne

à une température donnée pour ainsi dire automatiquement (autothermiquement).

Considérons un réacteur adiabatique à tuyau muni d'un réchauffeur (fig. IV-51)[17]. D'après l'équation du bilan thermique du réacteur, on a, T_a étant la température adiabatique:

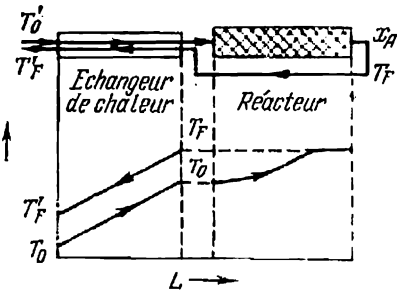


Fig. IV-51. Schéma de principe d'un réacteur adiabatique à tuyau avec réchauffeur

$$T_F - T_0 = x_A T_a. \quad \text{(IV,236)}$$

Le bilan thermique de l'échangeur de chaleur s'écrira sous la forme

$$V_r c_p \rho g (T_0 - T_0') = K_V F (T_F - T_0). \quad \text{(IV,237)}$$

En portant l'équation (IV,236) dans (IV,237), on obtiendra:

$$T_0 - T_0' = x_A T_a \frac{K_V F}{V_v \rho g c_p}. \quad \text{(IV,238)}$$

Il résulte de cette équation que la température du mélange initial s'élève d'une quantité égale à la température dans le réacteur, multipliée par le facteur $(K_V F)/(V_v \rho g c_p)$. Ce facteur, dans la pratique, est souvent plus grand que un.

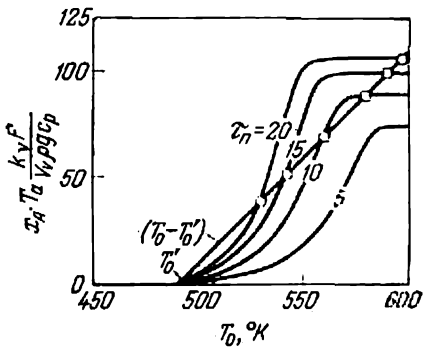


Fig. IV-52. Conditions d'exploitation pour un réacteur autothermique

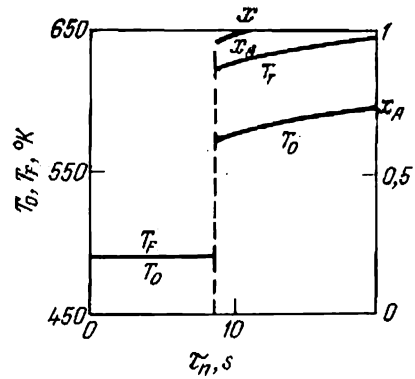


Fig. IV-53. Variation du degré de transformation et des températures d'entrée et de sortie en fonction du temps de séjour des réactifs dans un réacteur autothermique

Le premier membre de l'équation (IV,238) est proportionnel à la quantité de chaleur transmise à l'échangeur par unité de volume de l'alimentation; le second membre est proportionnel à la quantité de chaleur dégagée lors de la réaction chimique. On peut porter ces deux paramètres sur un même graphique, où ils seront fonction de la température T_0 à l'entrée du réacteur, qui est dans le cas présent

la variable déterminante. Les points d'intersection des deux courbes ainsi construites donnent les régimes possibles de fonctionnement du système. Sur la fig. IV-52, on a construit un tel graphique pour une réaction du premier ordre et pour différentes valeurs du temps de séjour τ_s, inversement proportionnelles au rendement volumique V_v. Le coefficient de transmission total K_V est pris proportionnel à $V_v^{3/4}$.

Sur la fig. IV-53, on a construit pour les mêmes conditions la variation des températures d'entrée et de sortie en fonction du temps

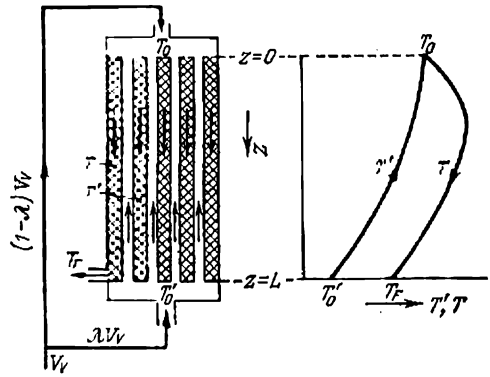


Fig. IV-54. Réacteur autothermique à plusieurs tuyaux avec échangeur de chaleur interne

de séjour dans le réacteur. Il résulte de cette figure que des régimes stables d'exploitation à haut degré de conversion sont possibles pour un temps de séjour supérieur à certaines valeurs. Le niveau de température du réacteur, dans de telles conditions, est plus sensible à la charge. Quand la vitesse volumique des réactifs dans le système augmente, alors, pour une certaine valeur de τ_s, la vitesse de la réaction s'amortit, comme le montre la fig. IV-53 pour $\tau_s \approx 8{,}6$ s.

Le principe de fonctionnement des réacteurs autothermiques est largement utilisé dans les processus de catalyse par contact. La fig. IV-54 représente un réacteur autothermique de synthèse de l'ammoniac, où est réalisé un échange de chaleur entre la masse en réaction et l'alimentation froide. Ecrivons les équations des bilans matériel et thermique:

pour la zone de réchauffage,

$$\lambda V_v \rho g c_p \, dT' + K_V (T - T') \frac{E}{L} dz = 0 ; \qquad \text{(IV,239)}$$

pour la zone de réaction,

$$V_v \rho g c_p \, dT - V_v (-\Delta H) c_{A_0} dx_A + K_V (T - T') \frac{E}{L} dz = 0 ; \qquad \text{(IV,240)}$$

les conditions aux limites sont

$$T' = T'_F \quad \text{pour} \quad z = L,$$
$$T = T_0 = (1-\lambda)\,T'_F + \lambda T'_0 \quad \text{pour} \quad z = 0, \qquad \text{(IV,241)}$$
$$x_A = 0 \quad \text{pour} \quad z = 0.$$

Le problème ainsi posé est résolu sur calculateur pour différentes valeurs des paramètres T_a, $(K_V F)/(V_v \rho g c_p)$ et λ.

Pour donner une estimation qualitative du système autothermique considéré, nous simplifierons le problème en posant $\lambda = 1$.

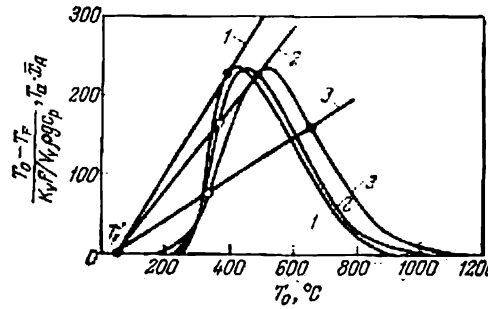


Fig. IV-55. Conditions d'exploitation d'un réacteur de synthèse de l ammoniac: 1 — $K_V F/V_v \rho g c_p = 1{,}6$; 2 — $K_V F/V_v \rho g c_p = 2$; 3 — $K_V F/V_v \rho g c_p = 4$

En introduisant la température adiabatique, nous trouverons:

$$T - T' = T_a x_A.$$

En remplaçant dans (IV,239) la différence $T - T'$ par la valeur obtenue, nous aurons:

$$\frac{V_v \rho g c_p}{K_V F}\, dT' = -\frac{T_a}{L}\, x_a\, dz\,; \qquad \text{(IV,242)}$$

de là en intégrant de $z = 0$ à $z = L$:

$$\frac{T_0 - T'_F}{(K_V F)/(V_v \rho g c_p)} = \frac{T_a}{L}\int_0^L x_A\, dz = T_a \bar{x}_A, \qquad \text{(IV,243)}$$

où $\bar{x}_A$ est la moyenne du degré de transformation suivant la longueur du réacteur, et $T_a \bar{x}_A$, la force motrice moyenne de l'échangeur de chaleur.

Pour un système déterminé, $\bar{x}_A$ dépend de T_0 et $(K_V F)/(V_v \rho g c_p)$ et, pour des réactions équilibrées (réversibles), il passe par un maximum, fonction de T_0. L'élévation globale de la température dans l'alimentation est égale au produit de la force motrice moyenne $T_a \bar{x}_A$ par le facteur $(K_V F)/(V_v \rho g c_p)$.

La fig. IV-55 représente pour une série de valeurs de $(K_V F)/(V_v \rho g c_p)$ la variation de ces deux facteurs en fonction de la température T_0 à

l'entrée de la couche du catalyseur. Comme le montre cette figure, l'allure des courbes d'arrivée et d'évacuation de la chaleur dépend des valeurs du facteur $(K_V F)/(V_v \rho g c_p)$. Pour de faibles valeurs de l'intensité de l'échange de chaleur, c'est-à-dire pour de faibles valeurs de $(K_V F)/(V_v \rho g c_p)$, la température à l'entrée de la courbe sera trop basse et la réaction peut ne pas démarrer (ligne *1*). Au contraire, pour de fortes valeurs de $(K_V F)/(V_v \rho g c_p)$ (ligne *3*), la température de la réaction est trop élevée et le processus passe dans le domaine de la réaction inverse.

En raison de ce qui vient d'être dit, il faut, dans la conception de tels réacteurs, choisir de façon judicieuse le facteur $(K_V F)/(V_v \rho g c_p)$ et se guider aussi d'après l'influence du diamètre des tuyaux du réacteur, influence qu'on a examinée auparavant. En effet, si la surface F est trop grande, une partie de l'alimentation froide circule en by-pass ($\lambda < 1$) et s'introduit directement dans la couche de catalyseur. Du fait que la surface d'échange de chaleur s'encrasse et que la surface du catalyseur perd de son activité au cours de la réaction, on augmente progressivement λ afin de maintenir le degré de transformation à un niveau constant.

BIBLIOGRAPHIE

1. Кафаров В., Усп. химии, 36, вып. 2, 239 (1967).
2. Кафаров В., Моделирование химических процессов [La simulation des processus chimiques], изд. « Знание », Москва, 1968.
3. Liang-Tseng Fan, Ind. Eng. Chem., 52, 922 (1960).
4. Marphree E. V., Voorihies A., Mager E., Ind. Eng. Proc. Design. Equipment, 3, N° 4, 381 (1964).
5. Кафаров В., Луценко В., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева 10, 2 (1965).
6. Ratcliffe I. S., Mech. and Chem. Eng. Trans. Inst. Eng. (Austral), 1, N° 2, 139 (1965).
7. Cholette A., Cloutier L., Can. J. Chem. Eng., June, 1959.
8. Cholette A., Blanchet J., Cloutier L., Can. J. Chem. Eng., February (1960).
9. Danckwerts P. V. Chem. Eng. Sci., 2, 1 (1953) ; 8, 93 (1958).
10. Zwietering Th. N., Chem. Eng. Sci., 11, 1 (1959).
11. Koo L., Ziegler E. N., Chem. Eng., February, 24, 91 (1969).
12. Smith J. M., Chem. Eng. Kinetics., McGraw-Hill, New Jork, 1956.
13. Douglas J. H., Chem. Eng. Progr., Sympos, Ser., 60, N° 48, 1 (1960).
14. Ляпунов А., Общая задача об устойчивости движения [Le problème général de la stabilité du mouvement], Гостехтеоретиздат, 1950.
15. Westerterp K. R., Chem. Eng., Sci., 17, 423 (1962).
16. Croves F. R., Fournier Ch. D., Chem. Eng., June, 15, 256 (1970).
17. Cramers H., Westerterp K., Les réacteurs chimiques, leur conception et leur commande.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA MICROCINÉTIQUE D'UN PROCESSUS (OBTENTION DE L'INFORMATION SUR LE PROCESSUS CHIMIQUE EN APPAREILS DE LABORATOIRE)

L'obtention de l'information sur un processus chimique en appareils de laboratoire revient à déterminer la cinétique de ce processus et le cheminement des réactions et à établir le régime de distribution optimale des produits intermédiaires dans les réactions complexes.

Au cours d'une réaction chimique, l'interaction a lieu au niveau des molécules des réactifs; pour cette raison, on suppose que le processus se poursuit au niveau moléculaire (micro-niveau). L'étude de la vitesse d'évolution d'un processus au niveau moléculaire constitue le problème de la *microcinétique*.

L'analyse de la microcinétique est conduite de façon à éliminer complètement l'influence exercée sur le processus par des phénomènes macroscopiques tels que le mélange, la déformation des profils de température à cause des sources intérieures et la déformation des profils de concentration due aux phénomènes de diffusion. C'est pourquoi la cinétique des réactions chimiques, sous sa forme pure, s'étudie selon des méthodes spéciales et dans des réacteurs spéciaux, ce dont on parlera plus loin. Le chercheur travaille généralement « en circuit » avec un calculateur qui permet d'estimer facilement et rapidement les données cinétiques obtenues par l'expérience. Les résultats de l'analyse de la microcinétique d'un processus constituent une partie indispensable du modèle mathématique général du processus industriel et forment un bloc de ce modèle.

Pour les réactions élémentaires, il n'y a pas de difficultés à établir le mécanisme et la vitesse de la réaction, puisque les équations stœchiométriques déterminent sans ambiguïté le modèle mathématique de la vitesse de ce genre de réaction.

Pour les réactions non élémentaires, dans lesquelles les coefficients stœchiométriques ne correspondent pas au modèle mathématique de la vitesse de réaction, on doit expliquer le mécanisme de la réaction complexe par une suite hypothétique de réactions simples, puis faire concorder le mécanisme ainsi adopté pour le processus avec les données expérimentales dont on dispose sur la vitesse de réaction.

Les données relatives à la cinétique des systèmes liquides homogènes s'obtiennent généralement en menant des expériences dans

un réacteur à action périodique ou, plus rarement, dans un réacteur à écoulement ; les données sur la cinétique des systèmes hétérogènes et des réactions en phase gazeuse sont obtenues habituellement dans des appareils à circulation ou dans des réacteurs à écoulement (tuyaux) utilisant la couche de catalyseur soit sur une faible longueur (réacteur différentiel), soit sur toute sa longueur (réacteur intégral : la caractéristique de sortie est l'intégrale des vitesses du processus suivant tous les volumes élémentaires de l'appareil).

Pour un système fermé, on obtient les données cinétiques en mesurant la variation avec le temps de quelque paramètre chimique ou physique fonction de la concentration. On peut écrire ces données sous l'une des trois formes suivantes :

1. La vitesse de variation de la concentration c est fonction du temps τ :

$$\frac{dc}{d\tau} = f(\tau).$$

2. La vitesse de variation de la concentration c est fonction de la concentration :

$$\frac{dc}{d\tau} = f(c).$$

3. La concentration c est fonction du temps τ :

$$c = f(\tau).$$

Les données vitesse-temps étaient peu employées autrefois. La création d'appareils à enregistrement continu permettant de mesurer la vitesse en cours de réaction a fait que la méthode fondée sur ces données est maintenant beaucoup plus largement répandue. Les données vitesse-concentration sont en principe les plus utiles, puisqu'on peut les employer directement dans l'équation de la vitesse différentielle ; la méthode correspondante est souvent appelée « différentielle » (cf. plus bas).

Les données d'expérience sur la cinétique s'obtiennent habituellement en deux stades : détermination de la variation des concentrations du produit initial à température donnée et recherche de la variation avec la température des constantes de vitesse de la réaction.

La simulation sur calculateur analogique permet de trouver rapidement les constantes convenables pour les équations cinétiques.

Comme on l'a déjà dit, les expériences conduites pour étudier la cinétique des réactions homogènes se font en général dans un réacteur à action périodique muni d'un mélangeur. Ce faisant, on peut mesurer la variation des concentrations soit directement, soit par des paramètres indirects liés à la variation de certaines propriétés physiques (volume ou pression du système, conductibilité électrique, réfraction, etc.).

Les données d'expérience obtenues sont portées sur un graphique dont les coordonnées sont la concentration c et le temps de la réaction τ (tableau V-1).

Tableau V-1

Graphiques de variation de c et $F(c_A)$ en fonction de τ à volume constant pour les réactions types

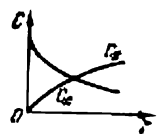
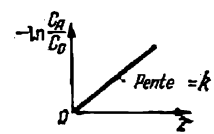
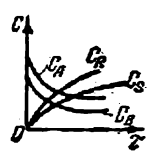
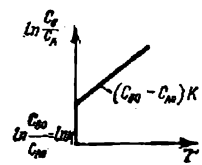
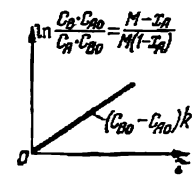
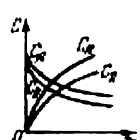
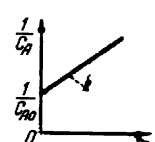
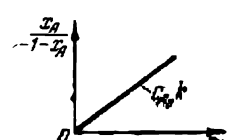
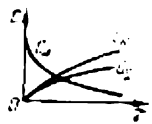
Type et ordre de la réaction	Graphique de variation de c avec τ	Graphique $F(c_A) = \int_{c_{A_0}}^{c_A} f(c_A) - \tau$	
	Réactions simples		
$A \xrightarrow{k} R$; $n=1$			
$A+B \xrightarrow{k} R+S$; $n=2$			
$A=B$ ou $2A \rightarrow R+S$; $n=2$			

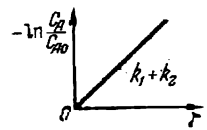
Tableau V-1 (Suite)

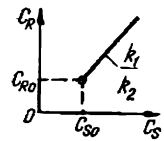
Réactions parallèles

$A \xrightarrow{k_1} R$

$A \xrightarrow{k_2} S$



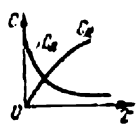


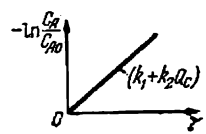


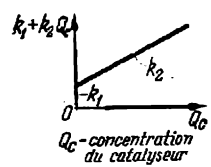
Catalyse homogène

$A \xrightarrow{k_1} R$

$A+Q \xrightarrow{k_2} R+Q$

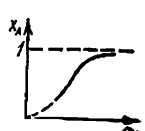






Réactions autocatalytiques

$A+R \xrightarrow{n} R+R$



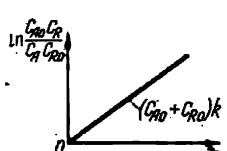
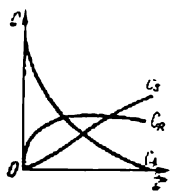
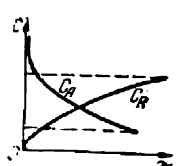
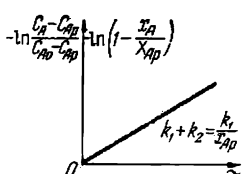
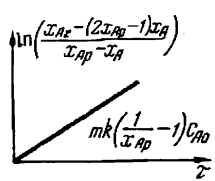


Tableau V-1 (suite)

Type et ordre de la réaction	Graphique de variation de c avec τ	Graphique $F(c_A) = \int_{c_{A_0}}^{c_A} f(c_A) = \tau$
	Réactions en série	
$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$		$c_{A_0} = c_A + c_R + c_S$ $c_R = c_{A_0} k_1 \left(\frac{e^{k_1\tau}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2\tau}}{k_1 - k_2} \right)$ $c_S = c_{A_0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k\tau} \right)$ $\frac{c_{R,\max}}{c_{A_0}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$; $\tau_{\max} = \frac{\ln (k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$
	Réactions réversibles	
$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R$; $n = 2$ $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R + S$ $2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2R$ } $m = 2$ $2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R + S$; $m = 1$ $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2R$; $m = 4$		 $x_{Ap} = \frac{K_c - c_{R0}/c_{A0}}{K_c + 1}$ $K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{Rp}}{c_{Ap}}$ 

Nota. n est l'ordre de la réaction ; $M = c_{B_0}/c_{A_0}$; $x_A = (c_{A_0} - c_A)/c_{A_0}$; Q_c est la concentration du catalyseur.

Ainsi, l'analyse en laboratoire de la cinétique des systèmes homogènes a pour première étape l'établissement du mode de variation avec le temps de la concentration du produit initial à température constante. La seconde étape consiste à traiter les relations $c = f(\tau)$ ainsi obtenues par l'expérience afin de rechercher les constantes cinétiques : constantes de vitesse de réaction et exposants des puissances relatives aux concentrations des substances initiales, ou bien ordre de la réaction. On applique pour cela deux méthodes : la méthode intégrale et la métode différentielle.

1. Méthode intégrale d'analyse des données expérimentales

La méthode intégrale s'emploie pour tester le type d'équation adopté pour la vitesse de réaction conformément à l'hypothèse que l'on a faite sur le mécanisme de la réaction. Cette méthode intègre les relations supposées entre les concentrations c et le temps τ et les compare aux relations expérimentales qui leur correspondent ; elle est d'un emploi particulièrement intéressant dans la mise à l'essai de réactions assimilées à des réactions élémentaires. On donne ci-dessous l'ordre dans lequel l'on applique cette méthode[1].

1. Partant de la supposition faite sur le mécanisme, on présente l'équation de la vitesse de réaction sous la forme suivante. Pour un système de volume constant, cette équation s'écrit ainsi :

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = f_0(kc), \qquad (V,1)$$

où w_{rA} est la vitesse de réaction relative au composant A, k la constante de vitesse de la réaction, c_A la concentration du composant initial A.

Si l'on suppose que k ne dépend pas de la concentration, on aura :

$$-w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = kf(c). \qquad (V,2)$$

2. L'équation (V,2) est récrite sous la forme

$$-\frac{dc_A}{f(c)} = k\,d\tau. \qquad (V,3)$$

La fonction $f(c)$, où ne figure que la concentration, peut être exprimée à l'aide de c_A. Il est donc possible d'intégrer l'équation (V,3)

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{f(c_A)} = F(c_A) = k\int_0^{\tau} d\tau = k\tau. \qquad (V,4)$$

3. D'après les valeurs trouvées expérimentalement pour les concentrations des matériaux de la réaction, on calcule les valeurs de $F(c_A)$ à différents instants τ. Si l'on ne prend pas directement l'intégrale du premier membre de l'équation (V,4), on recourt à

une intégration graphique en évaluant l'aire située sous la courbe construite en coordonnées $1/f(c_A) - c_A$.

4. Les valeurs trouvées pour l'intégrale $F(\tau)$ sont portées sur un graphique en coordonnées $F(c_A) - \tau$. Si l'on obtient sur ce graphique une ligne droite, alors le mécanisme adopté est en accord avec l'expérience. Dans le cas contraire, il faut prendre un autre mécanisme et refaire les calculs et la construction du graphique. On répète cette procédure jusqu'à ce que l'on soit arrivé à une ligne droite (cf. tableau V-1).

5. Si l'on n'a pas pu parvenir à un tel accord, il faut partir de conditions nouvelles en examinant d'autres mécanismes de réaction et une autre équation cinétique initiale.

6. Si la réaction étudiée suit un mécanisme élémentaire, on peut prendre immédiatement l'intégrale de l'équation (IV,34) pour l'ordre de réaction supposé.

Le critère, pour la justesse de l'équation cinétique choisie, est que les points d'expérience s'organisent autour d'une droite construite en coordonnées $\tau - F(c_A)$. Le tableau V-1 donne les équations sous forme intégrée pour les principaux types de réactions.

Les graphiques du tableau V-1 permettent d'obtenir analytiquement la relation entre $F(c_A)$ et τ; le premier membre de cette relation est donné par la valeur de l'ordonnée, et le second, par le produit de la pente de la droite par le temps τ. Ainsi, pour la réaction $A \xrightarrow{k} R$ avec $n = 1$, nous aurons:

$$-\ln c_A/c_{A_0} = k\tau.$$

Dans le cas des réactions irréversibles d'ordre n quelconque, la relation

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^n \qquad \text{(V,5)}$$

donne par intégration, pour $n \neq 1$, l'équation suivante:

$$(c_A^{1-n} - c_{A_0}^{1-n}) = (n-1)\,k\tau. \qquad \text{(V,6)}$$

Pour déterminer les valeurs de la constante de vitesse k et de l'ordre de la réaction n, on résout les équations (V,5) et (V,6) par la méthode des approximations successives. A cette fin, on calcule k à n donné. La valeur de n qui minimise la variation de k répond à l'ordre de réaction cherché.

Méthode de la demi-transformation. Pour préciser les équations cinétiques, on peut aussi faire appel à la détermination du temps de demi-transformation $\tau_{1/2}$, qui est le temps mis par les concentrations des réactifs à diminuer de moitié par rapport aux concentrations initiales. L'intégration de l'équation (V,5) donne alors:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)}\, c_{A_0}^{1-n}. \qquad \text{(V,7)}$$

A partir de cette équation, on construit ensuite pour différents ordres un graphique en coordonnées logarithmiques (fig. V-1), qui peut servir à tester les équations cinétiques d'après les données d'expérience. Ces données doivent s'organiser autour de la droite correspondante. La méthode de la demi-transformation suppose effectuées des séries d'essais pour différentes valeurs des concentrations initiales de chaque réactif.

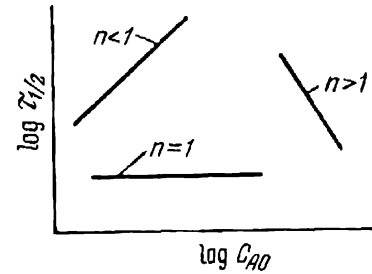


Fig. V-1. Variation du temps de demi-transformation pour des réactions d'ordres différents et pour différentes concentrations initiales

Lorsque la cinétique de la réaction analysée est assez complexe, les types supposés d'équations cinétiques s'étudient par parties. En conséquence, la méthode de réalisation des essais est elle aussi modifiée. On peut dans ce cas utiliser les méthodes suivantes[1] : a) méthode des exclusions ; b) méthode des vitesses initiales et c) méthode des concentrations excédentaires.

Méthode des exclusions. Supposons que pour la réaction non élémentaire

$$aA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} rR + sS$$

puissent être proposées les formes suivantes d'équations cinétiques :

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^a - k_2 c_R^r \cdot c_S^s,$$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_1' c_A - k_2' c_R^r c_S^s}{1 + k_3' c_S}.$$

Les essais, dans ce cas, se font en partant du seul réactif initial A et en les terminant avant que les produits à obtenir (par exemple, R et S) ne se forment en quantité notable. L'équation complète est alors analysée par parties pour les composants initiaux :

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^a \quad \text{et} \quad -\frac{dc_A}{d\tau} = k' c_A.$$

Si la réaction ci-dessus est réversible, on effectue de même des essais en partant exclusivement de R et S et en les terminant avant que A n'apparaisse en quantité notable :

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_2 c_R^r c_S^s,$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = \frac{k_2' c_R^r c_S^s}{1 + k_3' c_S}.$$

Méthode des vitesses initiales. Dans ce cas, les essais sont conduits selon la méthode du réacteur différentiel, ce qui veut dire qu'on fait les mesures pour une petite différence de concentrations, en approchant la dérivée par un petit accroissement fini de la concentration. Alors,

$$\frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} = k_1 c_A^a.$$

On peut obtenir les valeurs de k_1 et de a par une série d'essais où les concentrations des réactifs initiaux (A) varient, mais où les concentrations des produits finaux (R et S) sont négligeables. De cette manière, la réalisation des essais ne consiste pas, comme d'habitude, à faire varier les concentrations avec le temps, mais à mener une série d'expériences portant sur la détermination des vitesses initiales pour différentes conditions initiales, ce qui exige pour les concentrations des mesures très précises (sur l'emploi de cette méthode dans les processus de catalyse par contact, voir p. 434).

Méthode des concentrations excédentaires. On cherche l'ordre de la réaction en effectuant dans le temps quelques essais où l'on maintient à une concentration excédentaire tous les composants sauf un, celui suivant lequel se fait la détermination. Si par exemple tous les composants, à l'exception de A, sont pris en excès, leurs concentrations resteront pratiquement invariables, d'où

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k\,(c_{B_0}^b \ldots)\, c_A^n \approx k c_A^n.$$

On traduit alors cette relation en coordonnées logarithmiques, où elle est représentée par une droite de pente n.

2. Méthode différentielle d'analyse des données expérimentales

La méthode différentielle est utilisée pour tester directement les équations différentielles de la vitesse de réaction sans les intégrer. Pour ce faire, on met tout de suite à l'essai une équation dans sa totalité lorsqu'elle est relativement simple, tandis qu'on l'analyse par parties si elle est plus compliquée, en combinant ensuite ces parties pour obtenir l'équation complète. A la méthode différentielle se rattache également la méthode d'essai sur c a l c u l a t e u r a n a l o g i q u e des équations différentielles de la vitesse de réaction. La mise à l'essai s'effectue dans l'ordre suivant[1].

1. Partant de la supposition faite sur le mécanisme, on écrit l'équation de la vitesse de réaction sous la forme qui lui correspond :

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = f_0\,(kc),$$

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = kf\,(c).$$

2. On trouve sur les courbes construites expérimentalement en coordonnées c — τ les valeurs de la dérivée — $dc_A/d\tau$ pour différentes valeurs de τ.

3. Pour les intervalles de temps choisis, on rassemble dans un tableau les valeurs des concentrations des réactifs et des produits que l'on obtient et celles de la dérivée — $dc_A/d\tau$. On calcule d'après ces données les valeurs de la fonction $f(c)$, qui sont aussi portées sur le tableau.

4. On construit un graphique en coordonnées $(dc_A/d\tau)$ — — $f(c)$. Si l'on obtient une droite passant par l'origine des coordonnées, alors les données d'expérience sont en accord avec l'équation choisie pour la vitesse de réaction.

Pour évaluer par la méthode différentielle l'ordre d'une réaction et sa constante de vitesse, un moyen très commode consiste à prendre les logarithmes de l'équation différentielle, puis à construire un graphique logarithmique en coordonnées: vitesse de réaction w_r — concentration c. Soit à étudier une réaction du type $aA + bB \rightarrow$ produits. L'équation différentielle de la vitesse de réaction est

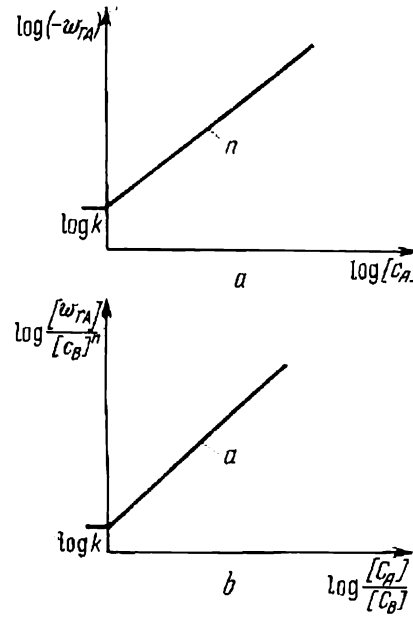


Fig. V-2. Recherche des constantes cinétiques par passage aux logarithmes des équations de la cinétique: *a* — détermination de l'ordre total de la réaction; *b* — détermination de l'ordre de la réaction par rapport à l'un des composants

$$-w_{rA} = \frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^a c_B^b.$$

En posant $a + b = n$ et en prenant $[c_A] = [c_B]$, on peut écrire:

$$-w_{rA} = k\,[c_A]^n.$$

La relation obtenue entre les logarithmes est portée sur un graphique (fig. V-2, *a*) en coordonnées logarithmiques $(-w_{rA})$ — $[c_A]$; on aura déterminé au préalable la valeur de $-w_{rA}$ à partir du graphique de variation de la concentration avec le temps, par dérivation de la courbe expérimentale $c_A = f(\tau)$. La droite ainsi construite donne la valeur de l'ordre total de la réaction n par sa pente, et celle de la constante de vitesse par le segment qu'elle découpe sur l'axe des ordonnées.

Connaissant l'ordre total n de la réaction, il est possible de trouver l'ordre associé à chaque réactif. Il faut alors prendre dans les

expériences $[c_A] \neq [c_B]$. Pour déterminer les ordres partiels, on met l'équation initiale sous la forme :

$$-w_{rA} = k\,[c_A]^a\,[c_B]^b = k\,[c_A]^a\,[c_B]^{n-a} = k\,[c_B]\left\{\frac{[c_A]}{[c_B]}\right\}^a.$$

On en tire par passage aux logarithmes :

$$\log\frac{[-w_{rA}]}{[c_B]^n} = \log k + a\log\frac{[c_A]}{[c_B]}.$$

On construit alors le graphique de l'équation précédente (fig. V-2,*b*) en coordonnées

$$\log\frac{[-w_{rA}]}{[c_B]} - \log\frac{[c_A]}{[c_B]}.$$

La droite obtenue sur ce graphique a une pente égale à l'ordre de la réaction par rapport au composant A. L'ordre de la réaction par rapport au composant B se trouve par la différence $b = n - a$.

On peut aussi déterminer l'ordre d'une réaction par rapport à chaque composant et la constante de vitesse de cette réaction par la méthode des moindres carrés. Dans ce cas, l'équation initiale, après passage aux logarithmes, se met sous la forme

$$\log(-w_{rA}) = \log k + a\log[c_A] + b\log[c_B],$$

ce qui correspond à une équation de régression

$$y = a_0 + ax_1 + bx_2.$$

Un autre moyen commode, pour évaluer l'ordre d'une réaction, consiste à prendre les logarithmes de l'équation de la cinétique exprimée en fonction du degré de transformation :

$$\frac{dx}{d\tau} = kc_0^{n-1}(1-x)^n = k'(1-x)^n,$$

d'où

$$\log\left(\frac{dx}{d\tau}\right) = \log k' + n\log(1-x).$$

La variation du logarithme de la vitesse avec celui du degré de transformation est représentée par une droite dont la pente définit l'ordre de la réaction. L'avantage de la méthode indiquée est qu'on peut l'employer pour des équations d'ordre non entier et trouver les vitesses initiales. Plus pratique que toute autre quand l'ordre de la réaction change au cours du processus, cette méthode est limitée par la nécessité de disposer d'un grand nombre de données exactes.

Influence de la variation du volume. Pour étudier la cinétique dans un appareil à action périodique lorsque le système est de volume variable, Levenspiel [1] a proposé une méthode de traitement des

données d'expérience fondée sur l'hypothèse d'une variation linéaire du volume du système. En supposant que ce volume varie linéairement avec le degré de transformation, on peut écrire :

$$V = V_0 (1 + \delta_A x_A), \tag{V,8}$$

où

$$\delta_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}} . \tag{V,9}$$

Sachant que le nombre de moles du composant A peut s'exprimer en fonction du degré de transformation x_A, soit

$$N_A = N_{A_0} (1 - x_A),$$

on trouvera pour la concentration c_A, en se servant de l'équation (V,8)

$$c_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0} (1 - x_A)}{V_0 (1 + \delta_A x_A)} = c_{A_0} \frac{1 - x_A}{1 + \delta_A x_A} . \tag{V,10}$$

On porte cette relation dans l'expression de la vitesse de réaction :

$$w_{\tau A} = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{d}{d\tau} \left(c_{A_0} \frac{1 - x_A}{1 + \delta_A x_A} \right) = \frac{c_{A_0}}{1 + \delta_A x_A} \frac{dx_A}{d\tau} . \tag{V,11}$$

On aura par conséquent, pour un ordre n quelconque :

$$\frac{c_{A_0}}{1 + \delta_A x_A} \cdot \frac{dx_A}{d\tau} = k c_A^n, \tag{V,12}$$

$$\frac{c_{A_0}}{1 + \delta_A x_A} \cdot \frac{dx_A}{d\tau} = k c_{A_0}^n \left(\frac{1 - x_A}{1 + \delta_A x_A} \right)^n, \tag{V,13}$$

d'où

$$k\tau = c_{A_0}^{1-n} \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{(1 + \delta_A x_A)^{n-1}}{(1 - x_A)^n} dx_A. \tag{V,14}$$

Pour une réaction d'ordre arbitraire, l'intégrale ainsi obtenue est calculée par intégration graphique.

Le calcul des constantes de vitesse à partir de données d'expérience tirées d'un réacteur à action périodique a été fait par Wright [2] pour une réaction complexe parallèle-série, sans supposer la variation linéaire du volume.

3. Méthode intégro-différentielle de détermination de l'ordre de la réaction (méthode des rapports de temps)

La méthode des rapports de temps est dans son principe une méthode par accroissements, qui réunit les avantages des méthodes différentielle et intégrale [3]. On peut l'employer pour déceler les hypothèses erronées concernant les conditions initiales et la stœchiométrie. Dans de nombreux cas, elle permet d'obtenir une indication

sur la forme plus complexe que doit prendre l'expression de la vitesse pour décrire correctement les données. En utilisant quelques approximations assez simples de la courbe temps-concentration pour un essai, on peut ainsi recueillir une information précieuse sur la cinétique du processus.

Le rapport du temps mis à obtenir certaine composition (en pourcentage) de la réaction au temps mis à obtenir une autre composition se calcule à partir des équations suivantes:

$$\ln(1-x) = -k\tau, \quad n = 1; \tag{V,15}$$

$$\frac{c_0^{1-n}(1-x)^{1-n}-1}{1-n} = -k\tau, \quad n \neq 1; \tag{V,16}$$

ces équations sont établies en intégrant la relation

$$\frac{dx}{d\tau} = kc_0^{n-1}(1-x)^n.$$

Les rapports de temps qui viennent d'être définis sont calculés d'après les équations (V,15) et (V,16) pour une même valeur de la concentration initiale c_0 du réactif; ces rapports sont numériquement constants pour une valeur donnée de n. Par exemple, si $n = 3$, on trouvera pour les temps τ_{60} et τ_{20} en lesquels la réaction aura passé respectivement à 60 et 20 % :

$$\frac{-k\tau_{60}}{-k\tau_{20}} = \frac{\tau_{60}}{\tau_{20}} = \frac{0{,}4^{1-3}-1}{0{,}8^{1-3}-1} = 9{,}333.$$

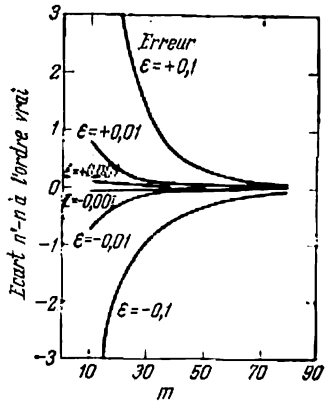


Fig. V-3. Influence sur l'ordre de la réaction des erreurs sur la détermination du temps initial et de la concentration

Le tableau V-2 donne pour une série d'ordres de réaction les valeurs des rapports de temps tirées des équations (V,15) et (V,16), ainsi que celles des rapports de temps τ_{m+10}/τ_m, où m est l'indice en pourcentage du degré de transformation (m varie de 5 à 85 % par intervalles de 10 %).

On peut pour les différents degrés de transformation trouver le temps sur une courbe régulière passant par les points du graphique « degré de transformation x en fonction du temps τ» (si le temps initial est connu, on peut faire le calcul en partant de n'importe quel point intermédiaire correspondant à un temps nul sur la courbe concentration-temps). Le rapport des grandeurs τ_x est comparé aux valeurs du tableau V-2, ce qui donne l'ordre de la réaction.

Supposons petites l'erreur ε_A sur la mesure de la concentration initiale c_{A_0} ou bien l'erreur $\varepsilon_{k\tau}$ sur la mesure du temps de transformation adimensionné $k\tau$; alors, la différence $(n'-n)$ entre l'ordre

Tableau V-2

Rapports de temps pour différents ordres de réaction

Ordre n	Indice du rapport de temps τ_{m+10}/τ_m								
	15/5	25/15	35/25	45/35	55/45	65/55	75/65	85/75	95/85
—5,0	2,351	1,320	1,125	1,052	1,020	1,007	1,002	1,000	1,000
—4,0	2,549	1,371	1,159	1,074	1,034	1,013	1,004	1,001	1,000
—3,0	2,577	1,430	1,202	1,106	1,056	1,027	1,011	1,003	1,001
—2,0	2,706	1,498	1,255	1,149	1,090	1,053	1,028	1,012	1,003
—1,5	2,774	1,536	1,286	1,176	1,114	1,073	1,044	1,023	1,008
—1,0	2,846	1,577	1,320	1,208	1,143	1,100	1,068	1,043	1,021
—0,8	2,876	1,594	1,335	1,222	1,157	1,113	1,081	1,054	1,029
—0,6	2,906	1,611	1,350	1,236	1,171	1,128	1,095	1,068	1,042
—0,4	2,937	1,629	1,363	1,252	1,187	1,144	1,112	1,086	1,059
—0,2	2,968	1,648	1,383	1,268	1,204	1,162	1,132	1,107	1,084
0,0	3,000	1,667	1,400	1,286	1,222	1,182	1,154	1,133	1,118
0,2	3,032	1,686	1,418	1,304	1,242	1,204	1,179	1,165	1,164
0,4	3,066	1,706	1,437	1,323	1,263	1,228	1,208	1,203	1,228
0,6	3,099	1,727	1,456	1,344	1,286	1,254	1,241	1,249	1,313
0,8	3,134	1,748	1,476	1,365	1,310	1,283	1,279	1,304	1,427
1,0	3,168	1,770	1,497	1,388	1,336	1,315	1,321	1,368	1,579
1,5	3,259	1,828	1,554	1,450	1,408	1,407	1,449	1,582	2,195
2,0	3,353	1,889	1,615	1,519	1,494	1,519	1,615	1,889	3,353
3,0	3,555	2,025	1,757	1,687	1,708	1,819	2,094	2,896	9,184
4,0	3,777	2,181	1,927	1,897	1,991	2,238	3,022	4,687	27,09
5,0	4,021	2,359	2,130	2,157	2,356	2,807	3,885	7,742	81,04

apparent (calculé par les tables) et l'ordre vrai ne dépend presque pas de n. On a porté sur la fig. V-3, pour $\varepsilon = \varepsilon_{k\tau} = \pm 0{,}1$; $\pm 0{,}01$ et $\pm 0{,}001$, les écarts à l'ordre vrai en fonction de l'indice en pourcentage, m, du degré de transformation. Ces écarts, dus à des erreurs dans la détermination du temps initial et de la concentration, sont grands pour les rapports de temps initiaux. La période de départ (période d'induction) d'une réaction rapide peut être considérée comme une erreur de ce genre, et le calcul d'un nouvel indice de la réaction à partir d'un point de la courbe $c(\tau)$ doit éliminer cet effet.

Les erreurs sur la valeur de x peuvent être suscitées par une hypothèse incorrecte en ce qui concerne la stœchiométrie. Elles peuvent résulter d'erreurs faites sur la relation entre la propriété à mesurer et la concentration. Quand il y a une erreur constante dans le coefficient qui lie la concentration du produit mesurée à celle du réactif, l'écart en pourcentage à l'ordre vrai, $(n - n')\ 100/n$, est égal à l'erreur en pourcentage sur le coefficient stœchiométrique pour les

rapports de temps initiaux ($m \to 0$) ; pour les rapports de temps ultérieurs ($m \to 90$), l'écart croît jusqu'à une très grande valeur.

L'erreur sur la mesure expérimentale de la concentration du réactif qui n'apporte pas de contribution à l'ordre de la réaction conduit aux mêmes écarts que ceux de la fig. V-3, à cette exception près que lorsque l'ordre croît en étant positif, les écarts changent de signe et s'agrandissent pendant que l'indice m du rapport de temps tend vers 90.

Parmi les réactions qui donnent pour n une valeur variable, beaucoup peuvent être décrites par l'équation

$$\frac{dx}{d\tau} = k(1-x)^{\mu}(1-\alpha x)^{\nu}, \qquad (V,17)$$

où il est permis de considérer k, μ, α et ν comme des paramètres arbitraires. Voici des exemples de telles réactions :

1. Les réactions réversibles du premier ordre ($\mu = 0$; $\nu = 1$; $\alpha > 1$).

2. Les réactions parallèles dont l'une est d'ordre un et l'autre d'ordre zéro ($\mu = 0$; $\nu = 1$; $0 < \alpha < 1$).

3. Les réactions parallèles dont l'une est d'ordre un et l'autre d'ordre deux ($\mu = 1$; $\nu = 1$; $0 < \alpha < 1$).

4. De nombreuses réactions catalytiques, catalysées positivement ($\nu > 0$) ; catalysées négativement ($\nu < 0$) ; catalysées par des réactifs ($\alpha > 0$) ; catalysées par des produits intermédiaires ou finaux ($\alpha < 0$).

5. Les réactions où l'un des réactifs, qui apporte une contribution à l'ordre de la réaction, figure avec une concentration non stœchiométrique.

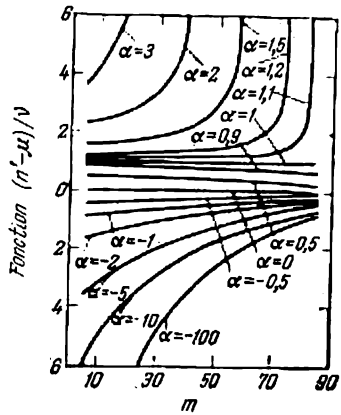


Fig. V-4. Famille de courbes indiquant comment la fonction $(n' - \mu)/\nu$ varie avec l'indice du rapport des temps

Si la cinétique d'une réaction chimique est décrite par l'équation (V,17), son ordre apparent n, calculé d'après le tableau V-2, variera avec l'indice m du rapport de temps. On montre que dans ce cas la fonction $(n' - \mu)/\nu$ ne dépend pas de μ ni de ν. La fig. V-4 donne pour différentes valeurs de α la famille de courbes représentatives de $(n' - \mu)/\nu$ en fonction de m.

Dans le cas général, si la valeur absolue de ν est égale à 1, on peut comparer la suite des valeurs de n', m avec la courbe de la fig. V-4 en remplaçant les unités par μ sur l'axe des ordonnées, ce qui permet ainsi de déterminer le paramètre α. Si la valeur absolue de ν n'est pas égale à 1, on peut tester les points (n', ν) et (m) pour

différentes valeurs de ν. L'estimation de μ et ν est utilisable comme critère de la plus ou moins grande adéquation de la courbe.

Quand les données expérimentales sont obtenues en mesurant la vitesse de variation de la concentration en fonction du temps, on peut construire un tableau des rapports de temps afin de trouver pour les différents ordres les secteurs correspondants de la vitesse initiale (tableau V-3).

Tableau V-3

« Rapports de temps aux vitesses » pour différents ordres de réaction

Ordre n	Indice du « rapport de temps aux vitesses »								
	0,85/0,95	0,75/0,85	0,65/0,75	0,55/0,65	0,45/0,55	0,35/0,45	0,25/0,35	0,15/0,25	0,05/0,15
—4,0	3,402	1,921	1,648	1,558	1,542	1,585	1,715	2,086	4,252
—3,0	3,418	1,932	1,660	1,575	1,558	1,608	1,752	2,159	4,615
—2,0	3,452	1,955	1,683	1,598	1,593	1,656	1,828	2,316	5,455
—1,5	3,486	1,978	1,707	1,627	1,630	1,707	1,910	2,491	6,472
—1,2	3,520	2,001	1,732	1,656	1,668	1,761	1,999	2,684	7,701
—1,0	3,555	2,025	1,757	1,687	1,708	1,819	2,094	2,896	9,184
—0,9	3,579	2,041	1,775	1,708	1,736	1,859	2,161	3,050	10,33
—0,7	3,648	2,089	1,827	1,771	1,820	1,982	2,371	3,546	14,55
—0,5	3,777	2,181	1,927	1,890	1,991	2,238	2,382	4,687	27,09
—0,3	4,107	2,424	2,206	2,257	2,498	3,035	4,033	9,169	116,9
—0,1	5,564	4,558	4,995	6,328	9,103	15,87	40,50	275,6	—
0,1	2,078	1,204	1,059	1,016	1,004	1,001	1,000	1,000	1,000
0,3	2,798	1,549	1,297	1,186	1,123	1,081	1,051	1,029	1,011
0,5	3,000	1,667	1,400	1,286	1,222	1,182	1,154	1,133	1,118
0,7	3,094	1,724	1,453	1,341	1,282	1,250	1,236	1,242	1,299
0,9	3,149	1,758	1,486	1,375	1,321	1,297	1,297	1,331	1,490
1,0	3,168	1,770	1,497	1,388	1,336	1,315	1,321	1,368	1,579
1,2	3,198	1,788	1,516	1,408	1,359	1,343	1,359	1,431	1,741
1,5	3,228	1,808	1,534	1,428	1,383	1,374	1,402	1,502	1,944
2,0	3,259	1,827	1,554	1,450	1,409	1,407	1,449	1,582	2,095
3,0	3,290	1,848	1,574	1,472	1,436	1,442	1,500	1,673	2,505
4,0	3,305	1,858	1,584	1,484	1,449	1,460	1,527	1,722	2,686

Ce tableau, par sa forme, ressemble au tableau V-2. Il n'est pas nécessaire de connaître ici les concentrations initiales si l'on mesure la vitesse de formation d'un produit dont la concentration est proportionnelle au degré de transformation. L'équation de départ s'écrit alors sous la forme

$$\frac{dx'}{d\tau} = k' (1 - ax')^n, \qquad (V,18)$$

où x' est la concentration du produit ; k' et a sont des constantes.

En portant dans l'équation obtenue en intégrant (V,18) l'expression de x' fournie par cette équation même, on aboutit aux équations suivantes :

$$\log \frac{dx'}{d\tau} = -0{,}4343ak'\tau + \log k' \qquad (n = 1), \qquad \text{(V,19)}$$

$$\left(\frac{dx'}{d\tau}\right)^{(1-n)/n} = (n-1)\, a\, (k')^{1/n}\tau - (k')^{(1-n)/n} \qquad (n \neq 1). \qquad \text{(V,20)}$$

Ces équations sont directement applicables aux données vitesse-temps.

Définissons la vitesse réduite w_r comme étant égale à $dx'/d\tau$ divisée par la vitesse initiale ; alors, les temps mis à obtenir deux vitesses réduites différentes ont pour rapports

$$\frac{\tau_{w_{r2}}}{\tau_{w_{r1}}} = \frac{\log w_{r2}}{\log w_{r1}} \qquad (n = 1), \qquad \text{(V,21)}$$

$$\frac{\tau_{w_{r2}}}{\tau_{w_{r1}}} = \frac{w_{r2}^{(1-n)/n} - 1}{w_{r1}^{(1-n)/n} - 1} \qquad (n \neq 1). \qquad \text{(V,22)}$$

Si la vitesse décroît de façon monotone avec le temps ($n > 0$ et $a > 0$ ou $n < 0$ et $a < 0$), les rapports (V,21) et (V,22) peuvent être utilisés pour déterminer n. Afin d'éviter des confusions possibles avec les rapports des temps mis à obtenir des degrés de transformation différents, ces nouveaux rapports de temps sont appelés « rapports de temps aux vitesses». Le tableau V-3 est à utiliser de la même façon que le tableau V-2.

4. Méthode d'évaluation de la cinétique et de la sélectivité des réactions complexes (méthode des hyperboles). Choix du modèle du réacteur

Il peut arriver, pour des réactions complexes, qu'on n'ait pas le nombre de données d'expérience nécessaire ou que le mécanisme de la réacti n soit trop compliqué, et qu'ainsi l'analyse cinétique soit rendue difficile aux premiers stades de l'étude du processus ; on peut dans de tels cas utiliser la *méthode des hyperboles*, qui a été décrite auparavant (cf. p. 334). Il s'agit d'analyser tous les produits de réaction et de répartir les différents composants en trois groupes : 1) les produits initiaux ; 2) les produits de réaction fondamentaux ou désirés ; 3) les sous-produits de la réaction.

Pour représenter graphiquement les résultats de la transformation chimique, on trace un diagramme triangulaire (cf. fig. V-5). Les points obtenus par l'expérience sont portés sur ce diagramme, et la ligne qui les joint est une hyperbole d'équation

$$y = \frac{x(1-x)}{a+bx}, \qquad \text{(V,23)}$$

où y est la fraction de substance initiale transformée en produit désiré et x, la fraction de substance initiale transformée en sous-produit ; x et y sont exprimés en poids ou en moles ; a et b sont des constantes.

La fig. V-5 représente au moyen de la méthode des hyperboles le processus de chloruration du 1,1-dichloréthane en hexachloréthane dans un réacteur à écoulement avec mélangeur. La réaction a lieu à 60 °C suivant le schéma

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E.$$

On utilise pour construire l'hyperbole l'équation (V,23) ; pour cela, on porte sur l'axe des ordonnées la quantité de produit considéré, en fractions molaires, et sur l'axe des x, la quantité de produits restants, exprimée elle aussi en fractions molaires. Les diagonales parallèles à l'hypothénuse représentent les degrés de transformation du réactif initial. Les courbes de la fig. V-5 donnent la valeur de la sélectivité d'un composant donné par rapport aux autres. Ainsi, la courbe *1*, par exemple, détermine la valeur de la sélectivité de B par rapport à C et D. L'intersection des courbes avec les diagonales parallèles à l'hypothénuse donne les valeurs de la sélectivité relative des produits (par exemple, les courbes *1*, *2* et *3* pour les produits B, C et D) correspondant à chaque valeur du degré de transformation de A.

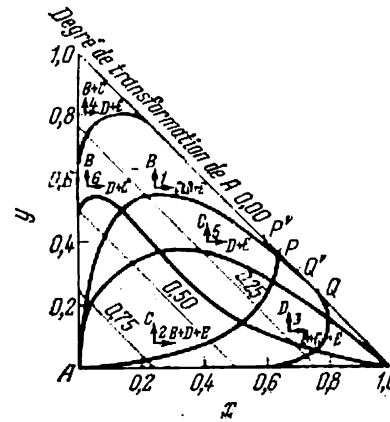


Fig. V-5. Construction de l'hyperbole pour la réaction en série $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$:

A — 1,1-dichloréthane ; B — 1,1,1-trichloréthane ; C — 1,1,1,2-tétrachloréthane ; D — pentachloréthane ; E — hexachloréthane

Il convient de remarquer que dans le cas considéré fig. V-5, les courbes *2*, *3* et 6 n'ont pas été construites suivant la loi des hyperboles, puisque les composants n'étaient pas groupés.

La courbe *2* coupe l'hypothénuse en un point P à gauche duquel il n'y a pas de produit A non transformé. Quand la chloruration se poursuit, la part de C dans les produits de réaction grandit et les points d'expérience montent le long de l'hypothénuse jusqu'au point P' associé à la valeur maximale de C ; ensuite, ils redescendent le long de l'hypothénuse. On observe un phénomène analogue sur la courbe *3*. Au point Q, la quantité de A sera transformée en entier, tandis que D atteindra son degré de transformation maximal au point Q'. La courbe *4*, quant à elle, est approchée par une hyperbole conformément à l'équation (V,23). Il est possible de trouver directement la répartition du produit entre B, C et D, à partir des seg-

ments en lesquels les courbes *1* et *4* divisent les diagonales représentant les différents niveaux du degré de transformation du composant initial. La courbe *5*, qui exprime le rapport de C à D et E, s'obtient en groupant B avec la substance initiale A ; cette courbe est approchée suivant la loi de l'hyperbole.

Pour trouver les constantes a et b dans l'équation de l'hyperbole, on construit sur la base des données d'expérience un graphique en coordonnées $[x(1-x)]/y - x$. Compte tenu de la relation hyperbolique, les points, sur ce graphique, s'organisent autour d'une droite dont la pente correspond à la constante b et dont l'intersection avec l'axe des ordonnées $[x(1-x)]/y$ donne la valeur de la constante a (cf. exemple V-1).

Pour calculer les valeurs de a et b, un minimum de deux ou trois expériences suffit : on peut prendre par exemple le temps de réaction pour un degré de transformation bas (30 %) et élevé (70 %) des substances initiales ; un point de contrôle est alors déterminé pour un degré de transformation d'environ 50 %.

En construisant le diagramme triangulaire, où les fractions molaires des produits par mole de réactif initial sont portées sur les axes de coordonnées, on obtiendra des courbes pour chaque produit (cf. exemple V-1). On détermine alors pour chacune des courbes obtenues les valeurs des constantes a et b. Les lignes parallèles à l'hypothénuse définissent la part du produit qui n'a pas réagi. Les points d'intersection de ces lignes avec les différentes hyperboles fournissent à n'importe quel stade de la réaction les proportions entre tous les produits et le réactif qui n'a pas réagi ; la fraction molaire correspondante est ajoutée à l'unité.

L'axe des y donne aussi la sortie du $i^{\text{ème}}$ composant $\Phi_i = c_i/c_{A_0}$ ou $\Phi_j = c_j/c_A$, avec $c_j = c_{A_0} - c_A - c_i$. Alors,

$$\frac{c_j}{c_{A_0}} = x_A - \frac{c_i}{c_{A_0}}.$$

Il est utile de trouver sur l'axe des x les valeurs du degré de transformation du composant initial en produit désiré, x_A. Pour un point quelconque de l'hyperbole, la valeur de x_A sera déterminée par l'intersection de l'axe des x avec la diagonale passant par ce point. En menant à partir d'un point quelconque de l'hyperbole les normales aux axes de coordonnées et la diagonale correspondante (parallèle à l'hypothénuse), on constate que $x_A = x + y$. Ceci résulte aussi directement de la relation

$$y + x = \frac{c_i}{c_{A_0}} + \frac{c_j}{c_{A_0}} = \frac{c_i}{c_{A_0}} + \left(x_A - \frac{c_i}{c_{A_0}}\right) = x_A.$$

La sélectivité $\varphi_i = c_i/(c_{A_0} - c_A)$ relative au $i^{\text{ème}}$ composant de la réaction est calculée en construisant un graphique ayant pour coordonnées la sélectivité φ_i et le degré de transformation du réactif initial x_A, où $x_A = (c_{A_0} - c_A)/c_{A_0}$.

Pour construire ce dernier graphique, on tabule les donnees y et x sous la forme $y + x = x_A$ et $y/(y + x) = \varphi_i$ (cf. exemple V-1).

Comme on l'a dit plus haut (cf. p. 333), la forme de la courbe obtenue sur le graphique sélectivité — degré de transformation permet de choisir le modèle de réacteur qui donne la sortie maximale de produit.

Bien que la corrélation hyperbolique ne soit pas justifiée théoriquement à l'heure actuelle, elle a été obtenue par plusieurs auteurs aussi bien pour deux réactions en série du premier ordre, du type $A \rightarrow B \rightarrow C$, que pour la combinaison de deux réactions en série du premier ordre avec une réaction de transformation directe (également du premier ordre) du type $A \rightarrow C$.

Lorsque les courbes sont calculées pour toutes les combinaisons possibles de réactions en série d'ordre zéro, un ou deux, il arrive parfois que l'on n'obtienne pas de corrélation hyperbolique. Ceci s'explique par le fait que trois composants A, B et C constituent souvent non pas des combinaisons individuelles, mais un groupe de produits. Une fois construite l'hyperbole, on fait varier les autres variables afin de voir si les points d'expérience supplémentaires se placent bien sur cette hyperbole. On peut construire celle-ci avec un maximum plus élevé et introduire un troisième paramètre en se servant de l'équation

$$y = \frac{x(1-x)}{a+bx+cx^2}. \qquad \text{(V,24)}$$

En employant cette méthode, on doit accorder une attention particulière au groupement des réactifs. Ainsi, pour la série de réactions

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E,$$

seules les combinaisons placées à la suite l'une de l'autre sont à grouper ensemble (cf., par exemple, le tableau V-4).

Tableau V-4

Matériaux (produits)	Groupement possible			
	1	2	3	4
Matérieux initiaux	A	$A+B$	$A+B$	A
Produits intermédiaires	B	$C+D$	C	$B+C$
Produits finaux	$C+D+E$	E	$D+E$	$D+E$

La méthode des hyperboles permet d'étudier un grand nombre de catalyseurs, de choisir le meilleur, de trouver les conditions optimales du processus et par là même d'accélérer le passage à l'installation d'essai.

Dans certains cas, on peut utiliser pour tracer les diagrammes triangulaires des données thermodynamiques.

Exemple V-1. Utiliser la méthode des hyperboles pour généraliser les données d'expérience sur la chloruration du 1,2-dichloréthane réunies dans le tableau V-5.

Tableau V-5

Données sur la chloruration du 1,2-dichloréthane

Données d'expérience			Données calculées			
y	x	$\frac{x(1-x)}{y}$	x	$y=\frac{x(1-x)}{0,12+0,96}$	$x_A=y+x$	$\varphi=\frac{y}{x_A}$
0,35	0,04	0,11	0,01	0,08	0,09	0,89
0,43	0,11	0,23	0,02	0,14	0,16	0,88
0,45	0,15	0,28	0,05	0,28	0,33	0,85
0,50	0,21	0,33	0,1	0,43	0,53	0,81
0,51	0,28	0,39	0,2	0,51	0,71	0,72
0,52	0,33	0,42	0,3	0,51	0,81	0,63
0,51	0,41	0,47	0,5	0,42	0,92	0,45
—	—	—	0,6	0,34	0,94	0,36
—	—	—	0,7	0,25	0,95	0,27
—	—	—	0,8	0,18	0,98	0,18
—	—	—	0,9	0,09	0,99	0,09

Nota. $a=0,12$; $b=0,96$; y est la fraction de 1,2-dichloréthane transformé en 1,1,2-trichloréthane ; x est la fraction de 1,2-dichloréthane transformé en 1,1,1,2- et 1,1,2,2-tétrachloréthanes.

D'après ces données, fournies par chloruration de 1,2-dichloréthane en 1,1,2-trichloréthane (produit désiré) et en 1,1,1,2- et 1,1,2,2-tétrachloréthanes (sous-produits), on construit un graphique pour trouver les constantes a et b de l'équation de l'hyperbole (fig. V-6); l'équation obtenue étant

$$y=\frac{x(1-x)}{0,12+0,96},$$

on construit l'hyperbole elle-même (fig. V-7).

Il suit de la fig. V-7 que les points d'expérience s'organisent assez bien autour de l'hyperbole.

Portons sur les axes de coordonnées les fractions molaires des produits par mole de réactif initial; on obtiendra les courbes de la fig. V-8, qui ont pour équation

$$y=\frac{x(1-x)}{a+bx};$$

pour la courbe 1, $a=0,12$ et $b=0,96$; pour la courbe 2, $a=4,5$ et $b=-5,0$; pour la courbe 3, $a=11,0$ et $b=-12,8$.

On a construit sur la fig. V-9 les courbes de variation de φ en fonction du degré de transformation x_A. La courbe supérieure donne la sélectivité du 1,1,2-trichloréthane et porte les points d'expérience; la courbe inférieure représente la sélectivité du mélange de tétrachloréthanes obtenu à partir du graphique V-8.

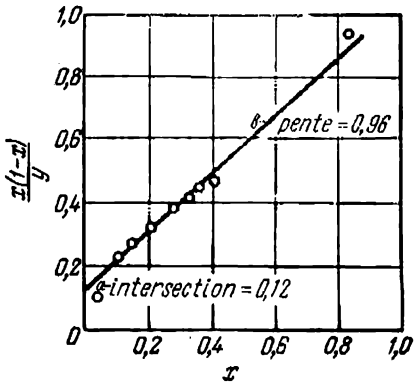


Fig. V-6. Graphique de calcul des constantes a et b dans l'équation de l'hyperbole

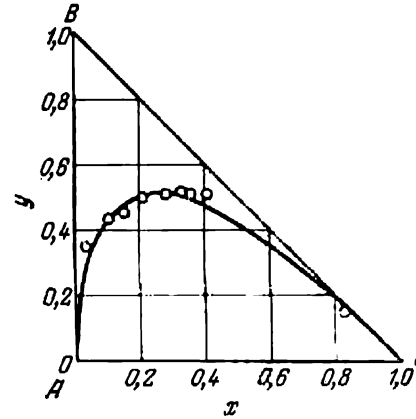
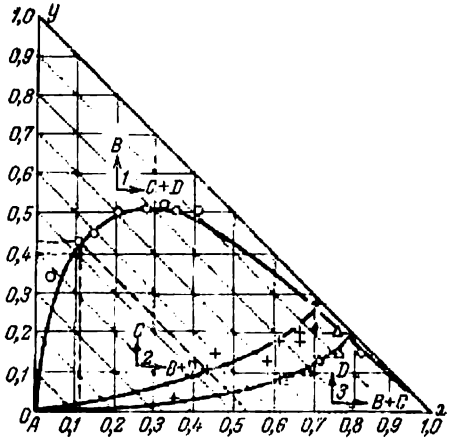


Fig. V-7. Construction de l'hyperbole d'après les points d'expérience:

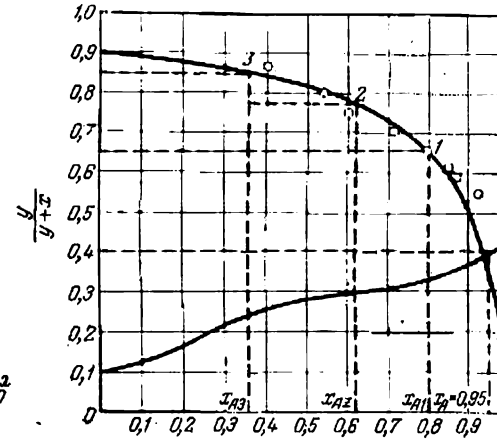
A — 1,2-dichloréthane; B — 1,1,2-trichloréthane; C — 1,1,1,2-tétrachloréthane et 1,1,2,2-tétrachloréthane



$$x_A = \frac{C_{AC} - C_A}{C_{AO}} = y + x$$

Fig. V-8. Variation des sorties de produit en fonction du degré de transformation réduit dans la chloruration du 1,2-dichloréthane:

A — 1,2-dichloréthane; B — 1,1,2-trichloréthane; C — 1,1,1,2-tétrachloréthane; D — 1,1,2,2-tétrachloréthane



$$x_A = \frac{C_{AC} - C_A}{C_{AO}} = y + x$$

Fig. V-9. Variation de la sélectivité φ en fonction du degré de transformation réduit x_A dans la chloruration du 1,2-dichloréthane:

$x_A = 0,95$ — courbe inférieure relative au mélange de tétrachloréthane, sortie 0,25 (déplacement); sortie 0,38 (mélange); $x_A = 0,8$ — courbe supérieure relative au 1,1,2-trichloréthane, sortie 0,66 (déplacement); sortie 0,52 (mélange); sortie 0,62 (cascade de trois réacteurs)

On voit sur la fig. V-9 que pour atteindre le maximum de la sortie de 1,1,2-trichloréthane, il faut mettre en place un réacteur de déplacement idéal ou un réacteur à action périodique (la sortie est déterminée par l'aire située sous la courbe et vaut 0,66 pour $x_A = 0,8$) et non un réacteur de mélange idéal (la sortie est déterminée par l'aire du rectangle et vaut 0,52 pour $x_A = 0,8$). Une cascade de réacteurs donnera une sortie de 0,62 si les aires des rectangles sont dans les proportions 3 : 2 : 1.

Par ailleurs, la courbe inférieure relative au mélange de tétrachloréthanes montre qu'un réacteur de mélange idéal assurera une meilleure sortie de produit qu'un réacteur de déplacement idéal ou un réacteur à action périodique (pour $x_A = 0,95$, la sortie est de 0,38 pour un réacteur de mélange idéal et de 0,25 pour un réacteur de déplacement idéal).

5. Méthode d'évaluation de la cinétique par anamorphose semi-logarithmique

L'évaluation de la cinétique par la méthode des hyperboles nécesssite de construire des diagrammes triangulaires. On peut toutefois se passer de tels diagrammes si l'on se sert de la méthode d'anamorphose semi-logarithmique[4].

Pour cela, on trouve sur deux courbes cinétiques relatives à deux températures différentes les temps de séjour correspondant aux points du maximum et on reporte ces temps dans un système de coordonnées semi-logarithmiques en fonction de l'inverse de la température.

Si le rapport des constantes de vitesse des deux réactions est constant, ou si les énergies d'activation des réactions sont égales ou voisines l'une de l'autre, la droite qui joint les deux points sur le graphique aura pour pente le rapport de l'énergie d'activation à la constante universelle des gaz (si les énergies d'activation diffèrent notablement l'une de l'autre, la vitesse d'une des réactions sera négligeable en comparaison de la vitesse de l'autre, de sorte qu'une réaction complexe pourra être considérée comme une réaction simple) ; le segment découpé par la droite sur l'axe des ordonnées sera égal à un complexe adimensionné comprenant le coefficient multiplicatif de l'exponentielle, la concentration au départ du réactif initial et les constantes a et b de l'équation de l'hyperbole.

Le temps de séjour correspondant au maximum de la courbe cinétique varie en fonction de l'inverse de la température suivant une loi qu'on peut représenter par l'équation

$$\ln \theta_m = \frac{E}{RT} + \ln\left[\frac{1}{K_0 + c_{A_0}^{n-1}} f(A)\right], \qquad (V,25)$$

où θ_m est le temps de séjour correspondant au maximum de la courbe de concentration ; E, l'énergie d'activation ; R, la constante des gaz ; T, la température absolue ; K_0, le coefficient multiplicatif de l'exponentielle ; c_{A_0}, la concentration au départ du réactif initial ; n, l'ordre de la réaction ; $f(A)$, une fonction dont la forme dépend de l'ordre de la réaction

$$A = \frac{1}{b^2}\{(2a + b - ab) + [(2a + b - ab)^2 + (ab - 2a - 1)\, b^2]^{1/2}\}.$$

Pour une réaction du premier ordre, $f(A) = -\ln(1 - A)$; pour une réaction du second ordre, $f(A) = \frac{A}{1-A}$.

Si l'on connaît les valeurs θ_{m_1} et θ_{m_2} correspondant à deux températures différentes T_1 et T_2, on peut calculer la valeur de l'énergie d'activation d'après une équation analogue à celle qui sert à calculer l'énergie d'activation pour des réactions simples:

$$E = \frac{RT_1T_2 \ln(\theta_{m_2}/\theta_{m_1})}{T_1 - T_2}. \qquad (V,26)$$

Les valeurs obtenues pour θ_{m_1} et θ_{m_2} peuvent être utilisées pour trouver l'expression analytique de la relation entre θ_m et T.

L'équation d'une droite passant par deux points donnés est

$$\frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}.$$

Dans cette équation, prenons pour y les valeurs de $\ln \theta_m$ et pour x celles de $1/T$; nous obtiendrons:

$$\ln \theta_m = \frac{T_1T_2 \ln(\theta_{m_2}/\theta_{m_1})}{T_1 - T_2} \frac{1}{T} + B, \qquad (V,27)$$

où

$$B = \ln \theta_{m_1} - \frac{T_2 \ln(\theta_{m_2}/\theta_{m_1})}{T_1 - T_2}.$$

La méthode d'anamorphose semi-logarithmique est applicable aussi bien aux réactions en série qu'aux réactions parallèles ou parallèle-série, non seulement quand la relation fonctionnelle entre les concentrations des réactifs est hyperbolique, mais encore quand elle prend une forme quelconque.

Dans le cas de réactions parallèles, il n'y a pas de maximum sur les courbes cinétiques. C'est pourquoi il est judicieux d'appliquer cette méthode en se servant de la variation avec le temps de séjour de la sélectivité pour deux températures différentes.

La méthode d'anamorphose semi-logarithmique permet non seulement de déterminer les constantes cinétiques des réactions complexes, mais encore d'établir les conditions optimales de conduite de ces réactions en calculant en fonction de la température le temps de séjour qui assure la sortie de produit désiré.

Exemple V-2. Utiliser la méthode d'anamorphose semi-logarithmique pour calculer l'énergie d'activation de la réaction d'obtention du linalylacétate à partir du linalol et de l'anhydride acétique, et pour déterminer les possibilités de réduction de la durée de la réaction. La réaction fondamentale est représentée par l'équation

$$C_{10}H_{18}O + C_4H_6O_3 \rightarrow C_{12}H_{20}O_2 + CH_3COOH.$$

Les sous-produits de la réaction d'éthérification sont le terpénylacétate et le géranylacétate. Les données d'expérience sont rassemblées dans le tableau V-6.

Tableau V-6

Données de la réaction d'éthérification du linalol

n^os des essais	Conditions et température de l'essai et résultats	Température, °C	Durée, h	Degré de transformation, %
Essai 1		102	42	58,0
Essai 2		90	89	58,5

S o l u t i o n. En vertu de l'équation (V,26), on trouve que l'énergie d'activation de la réaction d'éthérification est égale à 16,85 kcal/kmoles.

Pour déterminer la durée de la réaction qui assure la concentration maximale du produit désiré, on peut utiliser aux autres températures l'équation (V,27). On calculera par exemple les valeurs de θ_m correspondant aux températures 107,5 et 120 °C.

En portant dans l'équation (V,27) les valeurs de θ_{m_1} et θ_{m_2} correspondant aux températures 102 et 90 °C, on obtient la relation suivante:

$$\ln \theta_m = \frac{8490}{T} - 18,9.$$

Appliquée successivement aux températures 107,5 et 120 °C, cette équation donne les valeurs qui leur correspondent: $\theta_{m_1} = 30,5$ h et $\theta_{m_2} = 15$ h.

Ainsi, il est possible de réduire la durée de la réaction.

Pour vérifier que cette possibilité était réelle, on a mené deux essais supplémentaires aux températures 107,5 et 120 °C. A la suite de ces essais, on a trouvé que la durée réelle d'éthérification qui donnait la concentration maximale de linalylacétate était respectivement de 30,0 et 15,0 h; ce résultat est en très bon accord avec les valeurs calculées auparavant: 30,5 et 15,0 h.

6. Détermination de la variation de la constante de vitesse d'une réaction en fonction de la température

La variation de la constante de vitesse d'une réaction en fonction de la température se trouve généralement par la loi d'Arrhénius,

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (V,28)$$

où k est la constante de vitesse de la réaction; k_0, le facteur de l'exponentielle; E, l'énergie d'activation; R, la constante des gaz; T, la température de la réaction.

Par passage aux logarithmes, l'équation (V,28) donne:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \qquad (V,29)$$

Si l'on porte les données d'expérience en coordonnées $\ln k - 1/T$, ces données, en raison de l'égalité (V,29), doivent s'organiser autour d'une droite de pente $(-E/R)$, ce qui permet de trouver la variation de la constante de vitesse de la réaction avec la température.

7. Temps optimal de sélection des essais lors de l'étude de la cinétique des réactions chimiques

On a vu plus haut que lors de l'étude de la cinétique des réactions, on détermine la composition des produits et le degré de transformation x en fonction du temps τ et l'on calcule la vitesse de réaction $dx/d\tau$ pour différents τ. Pour ce faire, on effectue m mesures de x pour m valeurs différentes de τ. Comme la mesure de τ est suffisamment précise, toute erreur sur la détermination de $dx/d\tau$ est une erreur sur celle de x, qui d'ailleurs ne dépend pas de la valeur de x. Dans toutes les réactions autres que les réactions d'ordre nul ou autocatalytiques, la dérivée $dx/d\tau$ décroît lorsque le degré de transformation croît. Pour que les valeurs de $dx/d\tau$ soient calculées avec la même précision pour toutes les valeurs de τ, il faut choisir les temps de mesure de x de façon telle que les variations de x dans chaque intervalle de temps soient identiques tout au long des mesures.

La vitesse de réaction est

$$w_r = \frac{dx}{d\tau} \approx \frac{\Delta x}{\Delta \tau} .$$

Soient $\mu(x)$, $\mu(\tau)$ et $\mu(w_r)$ les erreurs sur la mesure de x, τ et w_r. Si $\mu(x)$ ne dépend pas de x et si $\mu(\tau) = 0$, alors

$$\mu(w_r) = \frac{1}{\Delta\tau}\mu(\Delta x) = \frac{2}{\Delta\tau}\mu(x)$$

et

$$\frac{\mu(w_r)}{w_r} = \frac{2}{\Delta x}\mu(x).$$

Donc, pour des Δx égaux, les valeurs de $\mu(w_r)/w_r$ seront identiques.

L'horaire suivant lequel il faut déterminer x pour que toutes les valeurs de Δx soient identiques dans toutes les mesures est appelé horaire (régime) de temps optimal[5]. Pour le trouver, on remplace le paramètre de temps τ (en minutes, par exemple) par un paramètre de temps sans dimensions θ. Alors, pour mettre au point un horaire voisin de l'horaire optimal, on n'a pas besoin de connaître les constantes de vitesse du processus ni la forme de l'équation cinétique.

Pour faire m mesures différentes de x, on prend une succession de valeurs de $\theta = 0, 1, 2, 3, \ldots, m-1$, la relation entre θ et τ étant donnée par l'équation :

$$\tau = \delta(\Phi\alpha + 1)\frac{\theta}{m-1} - \delta, \qquad (V,30)$$

où α et Φ sont des paramètres sans dimensions ; δ est le coefficient d'échelle, égal à τ_{m-1}/Φ_α mn.

L'instant où l'on commence les mesures cinétiques est repéré par le paramètre τ_0, le premier intervalle de mesures par le para-

mètre $\tau_1 - \tau_0$ et l'intervalle de temps total par le paramètre $\tau_{m-1} - \tau_0$. Si $\tau_1 = \alpha\delta$, on a, puisque $\tau_0 = 0$ et $\tau_{m-1} = \Phi\alpha\delta$:

$$(\alpha + 1)^{m-1} = \Phi\alpha + 1, \qquad \text{(V,31)}$$

où

$$\Phi = \frac{\tau_{m-1}}{\tau_1}.$$

En dérivant l'équation (V,30), nous obtiendrons:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{m-1}{\delta \ln(\Phi\alpha + 1)} \cdot (\Phi\alpha + 1)^{\frac{\theta}{m-1}}, \qquad \text{(V,32)}$$

$$\left(\frac{d\theta}{d\tau}\right)_{\theta=0} = \frac{m-1}{\delta \ln(\Phi\alpha + 1)}, \qquad \text{(V,32a)}$$

$$\left(\frac{d\theta}{d\tau}\right)_{\theta=j} = \left(\frac{d\theta}{d\tau}\right)_{\theta=j-1} \cdot (\Phi\alpha + 1)^{\frac{1}{1-m}}. \qquad \text{(V,32b)}$$

Les calculs se font à l'aide des formules ci-dessus, de la manière suivante. On se donne le nombre de mesures m et l'intervalle de temps total des mesures τ_{m-1}. Sur la foi d'essais préalables, on détermine le temps τ_1 en lequel la transformation atteint le $\frac{1}{m-1}$-ème de la transformation attendue au temps τ_{m-1}, d'où l'on trouve $\Phi = \tau_{m-1}/\tau_1$. A l'aide de cette valeur, on calcule α par l'équation (V,31) puis on se sert de l'équation (V,30) pour obtenir l'horaire optimal, c'est-à-dire les valeurs de τ correspondant à chaque valeur de θ depuis $\theta = 0$ jusqu'à $\theta = m - 1$. En appliquant les équations (V,32) et (V,32b), on trouve les valeurs de $d\theta/d\tau$ pour chaque θ. Tous ces calculs sont réalisables très rapidement par l'emploi d'un calculateur suivant le schéma indiqué.

L'application de l'horaire optimal, destiné à obtenir une précision identique dans la détermination des constantes de vitesse, permet d'effectuer un nombre de mesures moindre que si l'on travaille sans horaire. A titre indicatif, on recommande de choisir les valeurs suivantes de Φ: pour des réactions du premier ordre, $\Phi \approx 2$ m à 2,5 m; pour des réactions du second ordre du type $A + A \rightarrow$ produit, $\Phi \approx 7\,m$ à $9\,m$; pour des réactions du second ordre du type $A + B \rightarrow$ produits, la borne supérieure de Φ, si $[A] = [B]$, est comprise entre $5\,m$ et $7\,m$, et les valeurs de Φ, si $[A] > [B]$ ou $[B] \gg [A]$, vont de $3\,m$ à $5\,m$.

8. Détermination du stade de limitation d'un processus dans les systèmes hétérogènes

L'analyse de la cinétique des systèmes hétérogènes commence par la détermination du *stade de limitation du processus*. Les processus chimiques en système hétérogène peuvent évoluer: a) dans le domaine cinétique, b) dans le domaine de diffusion et c) dans le domaine mixte.

Les processus chimiques évoluant dans le domaine ciné-

t i q u e se caractérisent par le fait que la vitesse la plus lente est celle de la réaction chimique proprement dite, qui limite le processus, tandis que les vitesses de déplacement des courants et leurs propriétés physiques n'exercent pas d'influence notable sur ledit processus.

Les processus chimiques évoluant dans le d o m a i n e d e d i f f u s i o n se caractérisent par le fait que la vitesse de diffusion des réactifs vers la zone de réaction devient une cause de limitation, fonction des vitesses de déplacement des courants et de leurs propriétés physiques.

Les processus chimiques évoluant dans le d o m a i n e m i x t e se caractérisent par le fait que les vitesses de transformation chimique et de diffusion sont comparables.

Dans le domaine de diffusion, la vitesse de réaction, tout comme le coefficient de diffusion, dépend relativement peu de la température et varie avec la vitesse du courant gazeux de façon analogue au critère de diffusion de Nusselt, c'est-à-dire proportionnellement à la puissance 0,4 ou 0,5 de la vitesse du courant gazeux dans le domaine de la diffusion externe et à la puissance 0,8 de cette vitesse en mouvement turbulent dans le domaine de la diffusion interne.

Dans le domaine de diffusion, la vitesse d'une réaction ne saurait dépendre des particularités concrètes de son mécanisme chimique; les vitesses de réactions distinctes ne diffèrent que dans la mesure où il n'y a pas égalité entre les coefficients de diffusion des substances réagissantes et, dans le cas de réactions réversibles, entre les conditions d'équilibre.

A pression totale constante, toutes les réactions, dans le domaine de diffusion, sont du premier ordre par rapport à la concentration d'une substance réagissante; l'ordre de la réaction par rapport à la pression totale diffère de son ordre par rapport à la concentration.

Les conditions favorables à l'apparition du domaine de diffusion sont créées par la présence de grandes vitesses de réaction et de vitesses de diffusion petites, c'est-à-dire par un courant gazeux à haute température, à pression élevée et à vitesse faible. Si la température et la pression du courant gazeux sont basses et sa vitesse élevée, on assiste au contraire à l'apparition du domaine cinétique. Dans l'intervalle compris entre les domaines cinétique et de diffusion se situe le domaine mixte, où l'influence essentielle vient à la fois de la diffusion et de la cinétique.

La possibilité de mettre en évidence, en général, un stade de limitation se fonde sur le fait que dans de nombreux cas, le processus se compose de plusieurs stades qui se produisent l'un après l'autre. C'est le stade le plus lent qui est source de limitation.

Voici des méthodes de détermination du stade de limitation d'un processus; elles révèlent une influence dominante soit du domaine de diffusion, soit du domaine cinétique.

1. Détermination par le coefficient de température de la vitesse globale du processus. Si, pour une variation de 10 °C de la tempé-

rature, la vitesse globale du processus change dans un rapport de 2 à 3 (ainsi qu'il résulte de la loi d'Arrhénius), le stade de limitation est constitué par la transformation chimique proprement dite. Par contre, si pour cette même variation de température la vitesse globale change dans un rapport inférieur à 2, c'est l'échange de masse qui sert de stade de limitation. Dans les situations intermédiaires, la réaction a lieu dans le domaine mixte.

2. **Détermination par l'ordre apparent de la réaction.** Si cet ordre diffère de l'unité, le stade de limitation sera la réaction chimique. Mais s'il est égal à un, la question de la détermination du stade de limitation reste ouverte, puisque le processus d'échange de masse dépend de la concentration lui aussi au premier degré.

3. **Détermination par la variation de la vitesse globale du processus en fonction des conditions hydrodynamiques dans lesquelles il se déroule.** Si les conditions hydrodynamiques n'ont pas d'influence sur la vitesse du processus, le stade de limitation est la transformation chimique proprement dite. Dans le cas contraire, le stade de limitation est constitué soit par le processus d'échange de masse, soit en même temps par le processus d'échange de masse et de transformation chimique (cas du domaine mixte).

Cette méthode s'emploie pour déterminer le stade de limitation du processus dans les réactions de catalyse par contact ; on la réalise par l'un des procédés suivants.

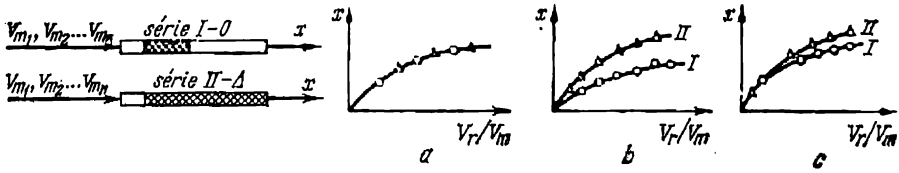


Fig. V-10. Variation du degré de transformation avec la vitesse d'amenée des réactifs en fonction du stade de limitation (premier procédé) :
a — domaine cinétique ; *b* — domaine de diffusion ; *c* — domaine mixte

Procédé 1. On fait deux séries d'essais sur deux couches de catalyseur de volumes V_r différents, logées dans des tuyaux de même section ; les essais sont menés pour différentes vitesses volumiques molaires d'amenée du gaz (V_m), la composition du gaz à l'entrée étant constante. On mesure le degré de transformation x à la sortie et la vitesse d'amenée du gaz V_m, et l'on porte les données d'expérience sur un graphique en coordonnées $x - V_r/V_m$ (fig. V-10). Si sur ce graphique les données des deux séries d'essais se rangent sur une seule courbe (fig. V-10, *a*), le stade de limitation sera le domaine cinétique ; en effet, la vitesse du processus ne dépend alors pas de la variation de la vitesse du gaz. Si l'on obtient sur le graphique une courbe distincte pour chaque série d'essais (fig. V-10, *b*),

la réaction a lieu dans le domaine de diffusion. Enfin, si pour de grandes vitesses du gaz (c'est-à-dire pour de petites valeurs de V_r/V_m) les deux séries d'essais donnent sur le graphique d'abord une seule courbe, puis deux, les grandes vitesses répondent au domaine cinétique, et les petites, au domaine de diffusion (fig. V-10, *c*).

Procédé 2. On effectue plusieurs essais pour diverses vitesses volumiques molaires d'amenée du gaz et pour des couches de catalyseur de volumes différents, mais en faisant en sorte que le rapport V_r/V_m reste constant. La composition du gaz à l'entrée étant la même à chaque essai, on mesure le degré de transformation. Les données d'expérience ainsi obtenues sont portées sur un graphique en coordonnées $x - V_m$ (fig. V-11). S'il s'avère que le degré de

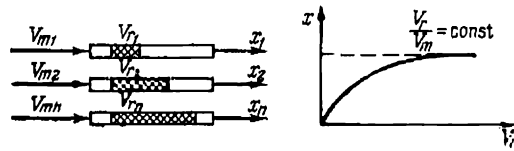


Fig. V-11. Variation du degré de transformation avec la vitesse d'amenée des réactifs en fonction du stade de limitation (deuxième procédé)

transformation reste constant, alors la diffusion n'influe pas sur le processus, ce qui signifie que le stade de limitation est le domaine cinétique. La courbe de la fig. V-11 dénote une influence de la diffusion sur le processus dans le domaine des petites vitesses, tandis que pour les grandes vitesses le processus passe dans le domaine cinétique, du fait que la vitesse cesse d'exercer une influence sur lui.

Influence de la résistance de diffusion. Dans l'étude des réactions chimiques hétérogènes (établissement du mécanisme des réactions, détermination des régimes optimaux de température pour leur déroulement, etc.), il est important de créer en installation de laboratoire des conditions telles que la résistance de diffusion soit éliminée ou réduite au minimum, c'est-à-dire que la réaction ait lieu dans le domaine cinétique. Ce faisant, il est primordial de savoir estimer jusqu'à quel point on a réduit l'influence de la résistance de diffusion, et donc de pouvoir évaluer la précision des données expérimentales servant à déterminer la vitesse de réaction.

Il résulte de ce qui a été dit plus haut que le domaine cinétique doit correspondre à la partie de la courbe $w_r = f(V_m)$ sur laquelle w_r devient constante et ne dépend pas, ou dépend peu, de l'accroissement ultérieur de V_m. On peut dans ce dernier cas évaluer la part de la résistance de diffusion de la manière suivante. On égale w_r à la quantité de matière transportée à travers la couche de diffusion, soit :

$$w_r = k_g F_m \Delta P_{A1} \qquad \text{(V,33)}$$

où w_r est la vitesse de réaction, exprimée par le nombre de moles du composant A qui ont réagi par unité de temps et par unité de masse du catalyseur; k_g est le coefficient de transfert de masse en phase gazeuse; F_m, la surface par unité de masse du catalyseur; ΔP_A, la différence des pressions partielles du composant A dans la couche de diffusion, égale à $P_A - A_{Ai}$, où P_A et P_{Ai} sont respectivement les pressions partielles de A dans le gaz et à la surface du catalyseur.

Le coefficient de transfert de masse k_g figure dans l'équation généralisée de Chilton et Colburn, modifiée par Yang et Hougen [6] dour être appliquée aux réactions hétérogènes:

$$j_d = \left(\frac{k_g M_m P}{G}\right)\left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}}\right)^{2/3} = a\left(\frac{\sqrt{F_p}\,G}{\mu}\right)^{-n}. \qquad (V,34)$$

En résolvant conjointement les équations (V,33) et (V,34) par rapport à $\Delta P_A/P_A$, on obtiendra:

$$\frac{\Delta P_A}{P_A} = \frac{1}{a}\left(\frac{\sqrt{F}\,w_r M_m P}{P_A \mu F_m}\right)\left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}}\right)^{2/3}\left(\frac{\sqrt{F_p}\,G}{\mu}\right)^{n-1}. \qquad (V,35)$$

Dans les équations précédentes, P est la pression totale; P_A, la pression partielle du composant A; M_m, le poids moléculaire moyen du gaz; μ et ρ sont respectivement la viscosité dynamique et la densité du gaz; D_{Am} est le coefficient de diffusion moyen du composant A en phase gazeuse; a est un coefficient de proportionnalité; $\sqrt{F_p}\,G/\mu$ est le nombre Re modifié; F_p est la surface d'une particule de catalyseur, G, la vitesse pondérale du gaz. Voici les valeurs de a et n: pour Re < 620, $a = 2{,}44$ et $n = 0{,}51$; pour Re > 620, $a = 1{,}25$ et $n = 0{,}41$.

Introduisant la notation

$$X = \left(\frac{\sqrt{F_p}\,w_r M_m P}{P_A \mu F_m}\right)\left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}}\right)^{2/3},$$

nous construirons d'après l'équation (V,35) un graphique en coordonnées $\Delta P_A/P_A - X$ avec pour paramètre le nombre Re $= \sqrt{F_p}G/\mu$; on obtient alors pour chaque valeur de Re des droites issues de l'origine des coordonnées, d'où elles divergent sous divers angles (fig. V-12).

En se donnant la précision limite avec laquelle il faut déterminer la vitesse vraie de la réaction chimique et le rapport $\Delta P_A/P_A$ qui lui est associé dans la couche de diffusion, on trouve la vitesse correspondante des courants pour une valeur fixée du complexe X. Par exemple, si la précision sur la détermination expérimentale de la vitesse de réaction doit être meilleure que 10 %, on pourra négliger la résistance de diffusion si $\Delta P_A/P_A$ est inférieur ou égal à 0,1. Si la précision doit être au plus de 1 %, on pourra négliger la résistance de diffusion si $\Delta P_A/P_A$ est inférieur ou égal à 0,01, et ainsi de suite.

La résistance de diffusion devient peu importante lorsque la

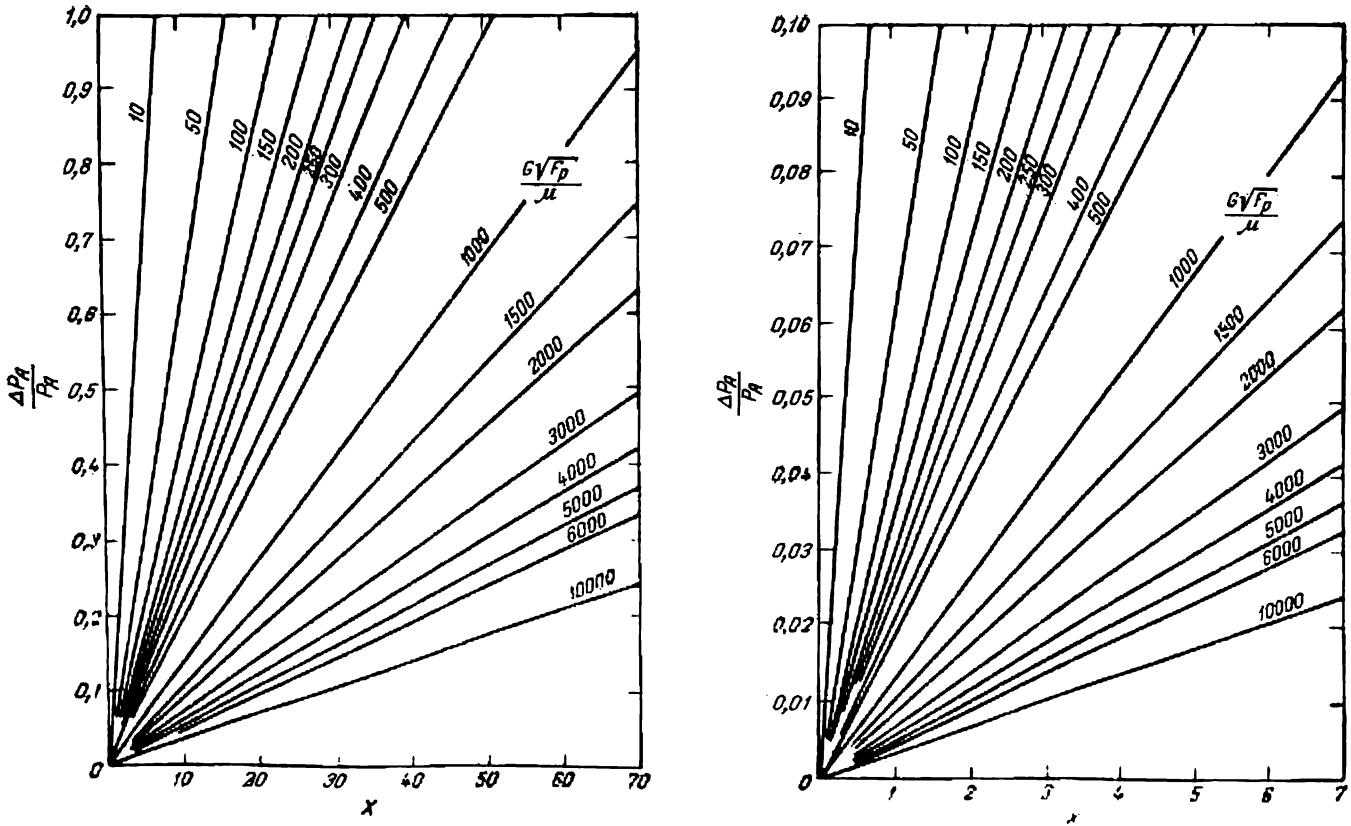


Fig. V-12. Graphiques de détermination du stade de limitation du processus

réaction à la surface va lentement, et aussi lorsque les réactifs ont des pressions partielles élevées.

On peut encore s'inspirer des relations suivantes pour le choix de la vitesse pondérale (du nombre Re):

$\Delta P_A/P_A$	X	$\mathrm{Re}=\sqrt{F_p}G/\mu$
0,1	5	450
0,1	10	17 000
0,01	5	25 000
0,01	10	80 000

Ainsi, si l'on admet une précision de 10 % pour $X = 5$, le nombre Re ne doit pas être inférieur à 450; pour une précision de 1 % avec $X = 5$, Re doit être au moins égal à 25 000.

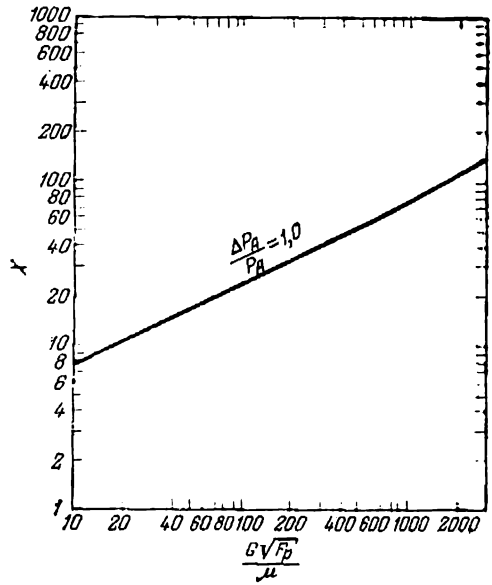


Fig. V-13. Valeurs limites de X pour différentes valeurs de Re

La diffusion devient déterminante lorsque $P_{Ai} = 0$ et $\Delta P_A/P_A = 1$. Cet état limite (fig. V-13) est atteint sur un catalyseur « idéal », où la réaction à la surface se fait instantanément et où le processus n'est conditionné que par les vitesses d'amenée des réactifs et d'évacuation des produits de la réaction. Ainsi qu'il résulte de la fig. V-13, la diffusion devient alors déterminante et le nombre X ne peut pas dépasser les valeurs suivantes de Re:

X	300	74	23	7,5
$\mathrm{Re}=\dfrac{\sqrt{F_p}G}{\mu}$	10 000	1000	100	10

Pour Re = 100, par exemple, X ne peut être supérieur à la valeur 23, qui correspond aux conditions du catalyseur idéal.

9. Détermination de la cinétique des réactions catalytiques hétérogènes

Lorsque la vitesse globale des processus catalytiques hétérogènes dépend des paramètres cinétiques et de diffusion, on exprime le mécanisme de la réaction et les équations de la vitesse en fonction de la pression des composants du mélange réagissant et l'on décrit la vitesse du processus à l'aide des notions d'adsorption et de désorption des réactifs et du produit de réaction sur les centres actifs. La vitesse de la réaction sur le catalyseur a pour expression le produit du paramètre cinétique par la force motrice (ou l'écart à l'équilibre), divisé par le paramètre de résistance :

$$\text{vitesse de réaction} = \frac{\text{(paramètre cinétique) (force motrice)}}{\text{(paramètre de résistance)}^n},$$

où l'exposant n a généralement pour valeur 1 ou 2 *.

Pour trouver l'équation de la vitesse de réaction, on fait des essais dans un réacteur intégral ou différentiel en conditions isothermes. Dans le cas d'un réacteur intégral, on mène les expériences et l'on traite les données obtenues suivant la procédure suivante.

Les points fournis par l'expérience à différentes pressions ou différentes compositions du mélange initial sont d'abord portés sur un graphique dont les coordonnées sont le degré de transformation x et le temps de séjour V_r/V_m. En conditions isothermes, tous les points doivent se situer sur des courbes correspondant chacune à la pression de l'essai considéré ou à la composition du mélange initial.

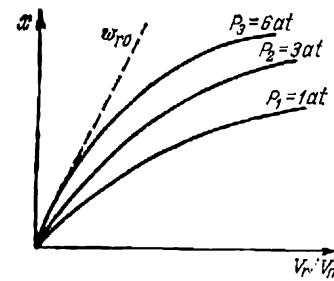


Fig. V-14. Répartition des points d'expérience sur les courbes en x — (V_r/V_m)

La fig. V-14 représente les courbes obtenues pour des essais effectués sous les pressions de surcharge $P_1 = 1$ at ; $P_2 = 3$ at et $P_3 = 6$ at, pour une réaction réversible à un seul composant initial, $A \rightleftarrows R + S$.

On peut trouver directement sur le graphique la vitesse de réaction associée à une valeur donnée quelconque de V_r/V_m : cette vitesse est la pente de la tangente à la courbe au point considéré. Pour

* Les diverses hypothèses sur les mécanismes de réaction conduisent à des formes différentes pour les équations de la cinétique. L'une des formes les plus courantes consiste à prendre aussi une fonction puissance (cf. G. Boreskov, Conférence nationale sur les réacteurs chimiques, t. IV, Novossibirsk, 1966).

$V_r/V_m = 0$, ladite pente correspond à ce qu'on appelle la vitesse initiale w_{r0} de la réaction, vitesse pour laquelle il n'y a pas de produits de réaction (cf. ci-dessous).

Choix de l'équation de la cinétique [7]

Supposons, comme dans ce qui précède, qu'on ait affaire à une réaction réversible $A \rightleftarrows R + S$. Le choix de l'équation de la cinétique se fait par les moyens suivants.

Procédé 1. Hypothèse d'une dépendance linéaire entre la vitesse de réaction et les constantes cinétiques et les pressions. Dans ce cas, on prend pour relation approchée la droite

$$f(w_r) = a + bP_A + cP_R + dP_S. \qquad \text{(V,36)}$$

Supposons qu'on puisse représenter l'équation de la cinétique par la formule

$$w_r = \frac{k(P_A - P_R P_S/K)}{1 + k_A P_A + k_R P_R + k_S P_S}$$

ou

$$w_r = \frac{(P_A - P_R P_S/K)}{a + bP_A + cP_R + dP_S}.$$

Cette dernière équation se récrit sous la forme

$$\frac{P_A - P_R P_S/K}{w_r} = a + bP_A + cP_R + dP_S. \qquad \text{(V,37)}$$

L'égalité (V,37) est manifestement une équation de la cinétique où les constantes figurent sous forme linéaire, tandis que le premier membre est fonction de la vitesse de réaction.

Nous supposerons connue la constante d'équilibre K. Si tel n'est pas le cas, on peut la déterminer sur les graphiques en $x - V_r/V_m$ obtenus précédemment, puisque le degré de transformation tend asymptotiquement vers une valeur constante lorsqu'on approche de l'équilibre. La vitesse de réaction w_r et les pressions partielles correspondantes sont calculées sur les courbes en $x - V_r/V_m$.

Les valeurs des constantes se trouvent par la méthode des moindres carrés. Si l'une quelconque d'entre elles est négative, il faut revoir le mécanisme de la réaction analysée.

Notons qu'on ne peut appliquer le procédé 1 que dans le cas où P_A, P_R et P_S sont des variables indépendantes. C'est pourquoi la construction des courbes en $x - V_r/V_m$ doit être poursuivie pour des essais où l'on introduit comme mélanges initiaux dans le système non seulement le composant A, mais encore les composants R et S ou bien les deux mélanges ensemble; sinon, P_R et P_S ne seraient pas des variables indépendantes.

Procédé 2. Discussion de la forme de la courbe f (w_r) en fonction des valeurs de la pression P_A du composant initial. Pour chacun des mécanismes possibles, on écrit l'équation de la vitesse sous la forme :

$$f(w_r) = a' + b'P_A \qquad \text{(V,38)}$$

et l'on construit un graphique en coordonnées $f(w_r) - P_A$. Si l'on obtient sur ce graphique une droite, l'équation de la vitesse correspond au mécanisme adopté.

Supposons que l'équation de la vitesse soit de la forme

$$w_r = \frac{k(P_A - P_R P_S/K)}{1 + k_A P_A + k_R P_R} \qquad \text{(V,39)}$$

ou

$$\frac{P_A - P_R P_S/K}{w_r} = a + bP_A + cP_R. \qquad \text{(V,40)}$$

Quand les essais sont faits avec pour mélange initial le seul composant A, on a les relations suivantes :

$$P = P_A + P_R + P_S, \quad P_S = P_R,$$

$$P_R + P_S = 2P_R, \quad P_R = \frac{P - P_A}{2}.$$

Compte tenu de ces relations, l'équation (V,40) se met sous la forme

$$\frac{P_A - (P_R - P_S)/K}{w_r} = a' + b'P_A,$$

où $a' = a + 1/2cP$ et $b' = b - 1/2c$.

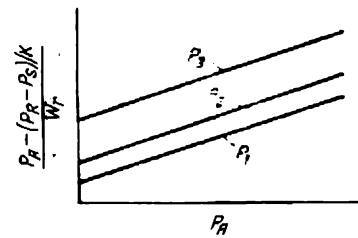


Fig. V-15. Graphique de détermination de la forme de l'équation cinétique

On construit un graphique en coordonnées $[P_A - (P_R - P_S)/K]/w_r - P_A$ pour une série de valeurs de la pression totale (fig. V-15). Les données d'expérience sont situées sur des droites parallèles. Pour trouver les constantes a et b, il faut construire le graphique de ces droites en fonction de la pression totale P. Leur pente donne la valeur de $1/2c$, et leur point d'intersection avec l'axe des ordonnées, celle de a. La constante b peut être calculée d'après la pente des droites sur la fig. V-15 et la valeur de c.

Procédé 3. Choix des constantes des équations cinétiques sur calculateur. Lorsqu'on utilise comme méthodes préliminaires les méthodes précédentes pour trouver les équations cinétiques, il est commode de préciser les constantes de ces équations sur calculateur (cf. p. 97) ; on peut préciser par là même l'équation cinétique. Il faut aussi noter que les méthodes de calcul de ces constantes sur calculateur nécessitent un nombre moins important d'expériences de mesure, puisque celles-ci sont à considérer comme des vérification : pour les essais correspondants.

Procédé 4. Utilisation des vitesses initiales des réactions. Les états initiaux ou d'équilibre (pour les réactions réversibles) du système à analyser se déterminent de façon assez précise. C'est pourquoi il est possible d'employer les vitesses initiales des réactions pour une estimation préliminaire du mécanisme possible et de la cinétique desdites réactions. En s'orientant d'après le mode de variation de ces vitesses avec la pression et d'après la nature de la composition du mélange de réactifs initial, on précise alors la cinétique de la réaction étudiée par l'un des procédés ci-dessus.

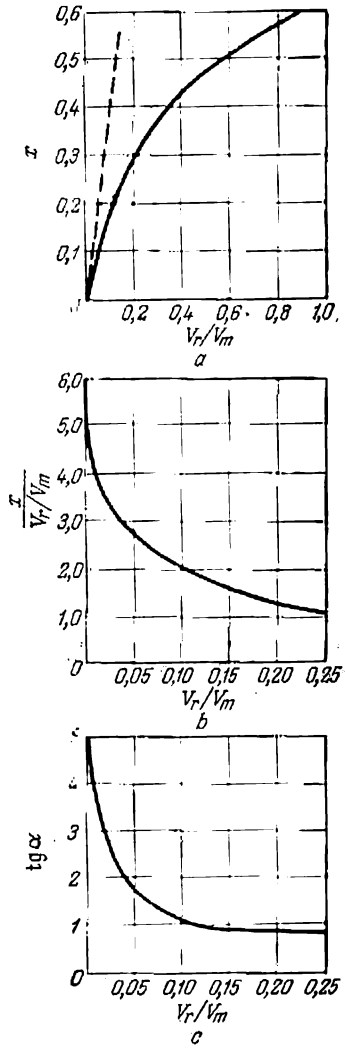


Fig. V-16. Détermination des vitesses initiales des réactions

Pour déterminer les vitesses initiales d'une réaction, on utilise le graphique en $x - V_r/V_m$ en appliquant l'une des quatre méthodes suivantes :

1) on mesure sur ce graphique la pente de la tangente à la courbe en $x = 0$ (fig. V-16, *a*) ;

2) on construit un graphique en coordonnées $x/(V_r/V_m) - V_r/V_m$ et l'on extrapole jusqu'à $V_r/V_m = 0$ (fig. V-16, *b*) ;

3) on mesure plusieurs valeurs de la pente de la tangente à la courbe en $x - V_r/V_m$; on porte ces valeurs sur un graphique en $\operatorname{tg}\alpha - V_r/V_m$ et l'on extrapole jusqu'à $V_r/V_m = 0$ (fig. V-16, *c*) ;

4) on choisit une équation empirique pour décrire la courbe expérimentale en coordonnées $x - V_r/V_m$ et l'on dérive cette équation.

La première méthode fournit directement la vitesse de réaction initiale, mais présente ce défaut qu'à l'origine des coordonnées du graphique en $x - V_r/V_m$, la précision des données d'expérience est insuffisante.

La deuxième méthode a l'avantage de ne pas exiger le calcul de la pente ; toutefois, lorsqu'on s'approche de $V_r/V_m = 0$ sur le graphique en $x/(V_r/V_m) - V_r/V_m$, le point qui donne l'extrapolation peut être plus bas que le point de l'axe des ordonnées.

La troisième méthode demande une détermination précise de $\operatorname{tg}\alpha$ mais permet d'utiliser celles des valeurs finies de V_r/V_m pour

lesquelles des valeurs obtenues pour tg α sont justement les plus précises.

En ce qui concerne la quatrième méthode, il n'est pas toujours possible de trouver la bonne équation.

Le choix de l'une des quatre méthodes énumérées dépend du caractère de la réaction et de l'allure de la courbe en coordonnées $x - V_r/V_m$.

Influence de la variation de pression sur la vitesse initiale de la réaction. De tous les facteurs qui agissent sur la cinétique des réactions gazeuses se produisant en phase solide, le facteur le plus important est la pression. Nous considérons quatre types de réactions [6] :

$$A \rightleftarrows R \text{ (I)}, \quad A \rightleftarrows R + S \text{ (II)}, \quad A + B \rightleftarrows R \text{ (III)},$$
$$A + B \rightleftarrows R + S \text{ (IV)}.$$

Le mécanisme de ces réactions, qui détermine la vitesse de leur évolution, peut prendre l'une des formes suivantes.

A. *Réaction entre les molécules adsorbées des réactifs et des produits de réaction, s'accompagnant ou non de la dissociation de l'un quelconque des composants adsorbés.* Le stade déterminant peut alors être: a) l'adsorption de A ; b) l'adsorption de B ; c) la désorption de R ; d) la réaction à la surface.

B. *Réaction entre les atomes adsorbés de A ; B, R et S sont adsorbés sous forme de molécules.* Après dissociation, A est adsorbé sur l'un des centres actifs contigus ; le stade déterminant peut alors être: e) l'adsorption de A (avec dissociation) ; f) l'adsorption de B ; g) la désorption de R (ou de S) ; h) la réaction à la surface.

C. *Le réactif B n'est pas adsorbé.* Sont adsorbées les molécules de A, R et S ; le stade déterminant peut alors être: i) l'adsorption de A ; j) la désorption de R ; k) la réaction à la surface.

D. *Le réactif B n'est pas adsorbé.* Sont adsorbés les atomes de A et les molécules de R et S. Après dissociation, A est adsorbé sur les centres actifs contigus ; le stade déterminant peut alors être: l) l'adsorption de A ; m) la désorption de R ; n) la réaction à la surface.

E. *Le réactif A n'est pas adsorbé.* Sont adsorbées les molécules de B, R et S ; le stade déterminant peut alors être: o) les chocs de A ; p) la désorption de R (ou de S) ; q) l'adsorption de B.

F. *Réaction non catalysée.* Le stade déterminant est alors: r) la réaction gazeuse homogène.

La fig. V-17 donne les formules de calcul et les graphiques servant à déterminer pour les types de réaction ci-dessus les vitesses initiales des réactions et le mécanisme de leur déroulement. Sur ces graphiques, on porte sur l'axe des ordonnées la vitesse de réaction initiale w_{r0} et sur l'axe des abscisses la pression totale P dans le système. Conformément à la fig. V-17, on donne dans les tableaux V-7 à V-16 les stades déterminants du processus pour les neuf cas principaux qui peuvent se rencontrer dans la pratique lorsqu'on détermine

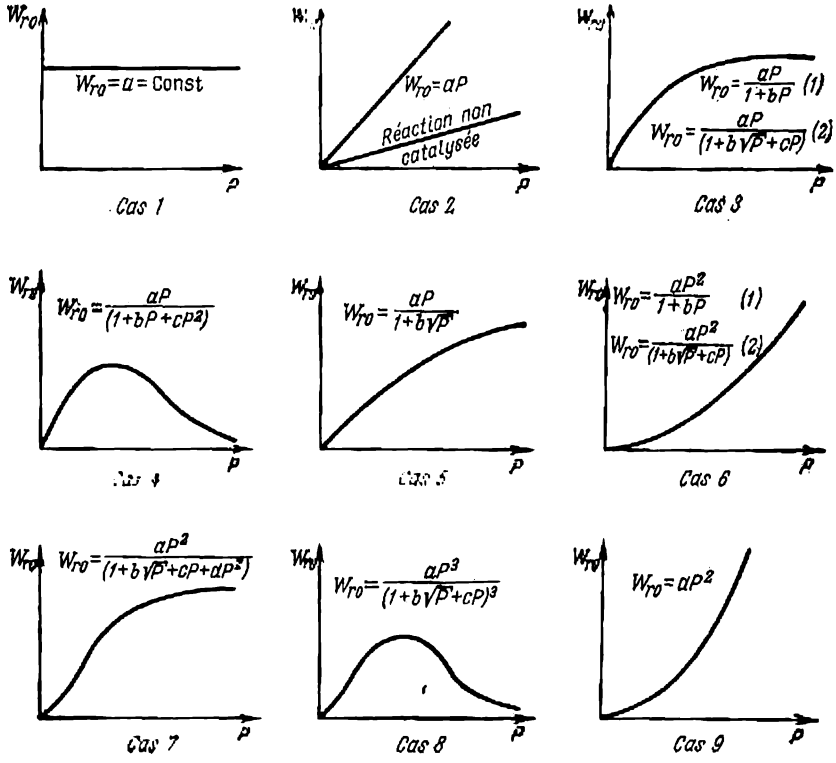


Fig. V-17. Vitesses initiales des réactions gazeuses les plus simples. Influence de la pression

la variation de la vitesse de réaction initiale en fonction de la pression totale dans le système.

Cas 1. Un empoisonnement du catalyseur se produit au cours de la réaction. Désorption d'un seul produit de réaction; $K = \infty$ (tableau V-7).

Tableau V-7

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
c	*c*	*c*	*c*
g	*g*	*g*	*g*
j	*j*	*j*	*j*
m	*m*	*m*	*m*
—	—	*p*	*p*

Pour $K \neq \infty$ (adsorption de S à l'équilibre), les stades déterminants se trouvent sur le tableau V-8.

Tableau V-8

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
—	*c*	—	*c*
—	*g*	—	*g*
—	*f*	—	*j*
—	*m*	—	*m*
—	—	—	*p*

Cas 2. La vitesse de réaction initiale croît linéairement quand la pression totale augmente. C'est à cette loi qu'obéissent les réactions réversibles non catalytiques. Adsorption d'un seul réactif (les autres réactifs ne sont pas adsorbés ou bien n'existent pas). Réaction non catalysée (tableau V-9).

Tableau V-9

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
a	*a*	—	—
e	*e*	—	—
i	*i*	*i*	*i*
l	*l*	*l*	*l*
—	—	*g*	*g*

Cas 3. La vitesse de réaction initiale tend asymptotiquement vers une certaine valeur maximale. L'adsorption de A est le stade déterminant ($A + B \rightleftarrows$). L'adsorption de B est le stade déterminant ($A + B \rightleftarrows$). Réaction à la surface ($A \rightleftarrows R$). Réaction à la surface ($2A \rightleftarrows$). Désorption d'un seul produit de réaction ; $K \neq \infty$ (tableau V-10).

Cas 4. La vitesse de réaction initiale passe par un maximum après un départ en montée presque linéaire, puis décroît asymptotiquement pour les hautes pressions. La réaction à la surface est déterminante ($A \rightleftarrows R + S$). Adsorption de A, contrôlée par sa dissociation ($A + B \rightleftarrows R + S$). Le mécanisme se trouve sur le tableau V-11.

Cas 5. La vitesse de réaction initiale augmente progressivement avec la pression en commençant par varier linéairement, et se rapproche d'une quantité proportionnelle à la racine carrée de la pres-

Tableau V-10

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
c ($K \neq \infty$)	—	a	b
d	—	a	b
g ($K \neq \infty$)	—	—	—
h	h	—	—
j ($K \neq \infty$)	—	—	—
k	—	—	—
m ($K \neq \infty$)	—	—	—
n	—	—	—

Tableau V-11

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
—	d	—	—
—	—	e	e
—	k	—	—

sion. Adsorption de B, contrôlée par la dissociation de A ($A + B \rightleftarrows$). Le mécanisme se trouve sur le tableau V-12.

Tableau V-12

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
—	—	j	j
—	—	—	—

Cas 6. Aux basses pressions, la vitesse croît proportionnellement au carré de la pression; elle se rapproche d'une valeur proportionnelle à la pression. La réaction à la suface est le stade déterminant; B n'est pas adsorbé ($A + B \rightleftarrows R$). Les chocs sont les stades déterminants; A n'est pas adsorbé ($A + B \rightleftarrows R$).La réaction à la surface est le stade déterminant; A est dissocié; B n'est pas adsorbé ($A + B \rightleftarrows$). Le mécanisme se trouve sur le tableau V-13.

Cas 7. Aux basses pressions, la vitesse croît proportionnellement au carré de la pression, puis tend asymptotiquement vers une valeur constante. La réaction à la surface est le stade déterminant; il

Tableau V-13

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
—	—	*k*	—
—	—	*o*	—
—	—	*n*	*n*

n'y a pas de dissociation ($A + B \rightleftarrows$); même chose (B n'est pas adsorbé). Les chocs de A sont les stades déterminants ($A + B \rightleftarrows R + S$). La désorption d'un seul produit est le stade déterminant ($A + B \rightleftarrows R$); $K \neq \infty$ (tableau V-14).

Tableau V-14

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
—	—	$c\ (K \neq \infty)$	—
—	—	*d*	*d*
—	—	$g\ (K \neq \infty)$	—
—	—	$j\ (K \neq \infty)$	*k*
—	—	*m*	*o*
—	—	$p\ (K \neq \infty)$	—
—	—	*p*	—

Cas 8. Aux basses pressions, la vitesse croît proportionnellement au carré de la pression; elle passe par un maximum et décroît aux hautes pressions. Réaction à la surface, contrôlée par la dissociation de A ($A + B \rightleftarrows$). Le mécanisme se trouve sur le tableau V-15.

Tableau V-15

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
—	—	*h*	*h*
—	—	—	—

Cas 9. Caractéristique des réactions non catalytiques. La vitesse de réaction initiale croît proportionnellement au carré de la pres-

sion. La réaction non catalysée est le stade déterminant ($A + B \rightleftarrows$). Le mécanisme se trouve sur le tableau V-16.

Tableau V-16

Type de réaction			
I	II	III	IV
Mécanisme			
—	—	r	r
—	—	—	—

La fig. V-18 représente six types de variation de la vitesse de réaction initiale en fonction de la composition du mélange de départ, représentée par la fraction en moles, N_A, du composant A. Voici ces six cas, qui sont typiques des réactions gazeuses bimoléculaires.

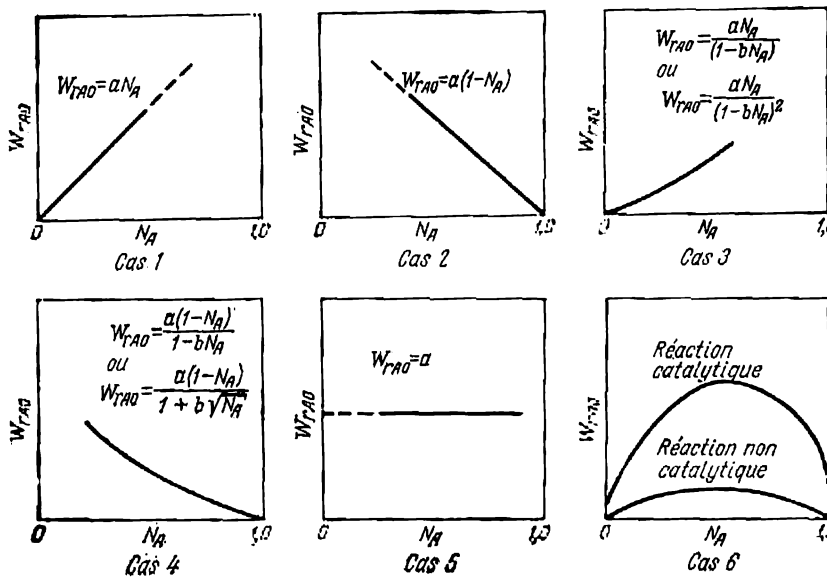


Fig. V-18. Vitesses initiales des réactions gazeuses bimoléculaires. Influence de la composition initiale N_A

Cas 1. La vitesse d'adsorption de A est déterminante (le composant B n'est pas adsorbé).

Suivant la classification donnée plus haut (cf. p. 435), le mécanisme est défini comme *i* et *l*. La vitesse de réaction initiale croît linéairement avec la fraction en moles du réactif A. L'extrapolation de la droite jusqu'à $N_A = 1{,}0$ montre une accélération de la vitesse

d'absorption de A en l'absence de B. Toutefois, le catalyseur est rapidement saturé en A et l'adsorption s'arrête.

Cas 2. La vitesse d'adsorption de B est déterminante dans le cas où il n'y a pas d'adsorption de A. On prend le mécanisme q. Une extrapolation jusqu'à $N_A = 0$ donne la plus grande valeur correspondant à la vitesse d'adsorption de B en l'absence de A.

Cas 3. C'est la vitesse d'adsorption de A qui est déterminante, qu'il y ait ou non dissociation de A et évolution de B vers un état d'adsorption à l'équilibre. On prend le mécanisme a et e. La vitesse initiale de la réaction croît plus vite que pour une loi linéaire.

Cas 4. C'est la vitesse d'adsorption de B qui est déterminante, qu'il y ait ou non dissociation de A et évolution de A vers un état d'adsorption à l'équilibre. On prend le mécanisme b et f.

Cas 5. La vitesse de réaction initiale ne dépend pas de la composition du mélange au départ. La vitesse de désorption de R est déterminante pour une réaction du type $A + B \rightleftarrows R$ si la constante d'équilibre K est infinie. On prend le mécanisme c, g, j, m et p. Si la vitesse de désorption de R est déterminante et si $K \neq \infty$, le cas 5 vaut aussi pour la réaction $A + B \rightleftarrows R + S$, avec le mécanisme c, g, j, m et p.

Cas 6. La vitesse de la réaction à la surface du catalyseur est déterminante. On prend le mécanisme d, h, k, n et o. Si $K \neq \infty$, la vitesse de désorption peut être aussi déterminante pour une réaction du type $A + B \rightleftarrows R$, avec le mécanisme c, g, j, m et p. Le cas 6 s'applique à une réaction non catalytique avec le mécanisme r.

Si la vitesse de réaction initiale est nulle en l'absence ou en présence des composants A ou B, et si elle passe par un maximum

Tableau V-17

Equation de la vitesse initiale	Type et mécanisme de la réaction
$w_{r0} = \dfrac{aN_A(1-N_A)}{1 \pm bN_A - cN_A^2}$	(III) c, p, j ($K \neq \infty$)
$w_{r0} = \dfrac{aN_A(1-N_A)}{a + b\sqrt{N_A} + cN_A - N_A^2}$	(III) g, m ($K \neq \infty$)
$w_{r0} = \dfrac{aN_A(1-N_A)}{(1 + b\sqrt{N_A} - cN_A)^2}$	(III) h; (IV) h
$w_{r0} = \dfrac{aN_A(1-N_A)}{(1 + b\sqrt{N_A})^2}$	(III) n; (IV) n
$w_{r0} = \dfrac{aN_A(1-N_A)}{(1 \pm bN_A)^2}$	(III) d; (IV) d
$w_{r0} = \dfrac{aN_A(1-N_A)}{1 \pm bN_A}$	(III) k, o; (IV) k, o
$w_{r0} = aN_A(1-N_A)$	(III) r; (IV) r

pour des valeurs voisines de la composition moyenne des composants, on peut employer les équations du tableau V-17.

Vérification finale de l'équation trouvée

Voici l'ordre dans lequel on fait la vérification de l'équation cinétique trouvée :

1. On calcule la vitesse w_r de la réaction pour une série de valeurs du degré de transformation x.
2. On détermine V_r/V_m pour une série de valeurs de x.
3. On construit un graphique en coordonnées $1/w_r - x$ (fig. V-19).
4. Sachant que

$$\frac{V_r}{V_m} = \int_0^x \frac{dx}{w_r},$$

on mesure la surface située sous la courbe obtenue pour les valeurs successives de x.

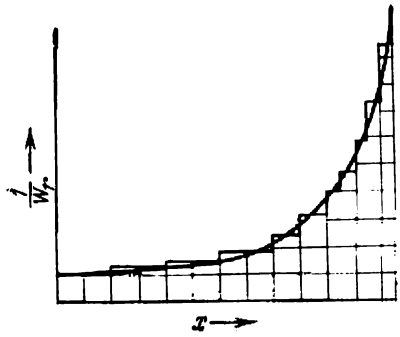


Fig. V-19. Variation de l'inverse de la vitesse de réaction en fonction du degré de transformation x

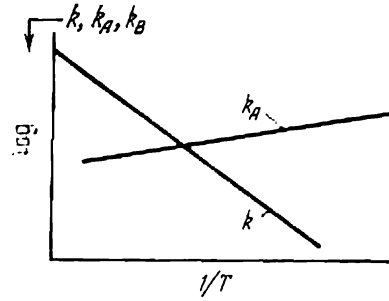


Fig. V-20. Variation de log k en fonction de $1/T$

5. On compare les valeurs trouvées par intégration et par le graphique en $V_r/V_m - x$. Pour cela, on porte sur le graphique non seulement les données d'expérience utilisées pour obtenir les équations, mais encore les données qui n'ont pas été prises au préalable en vue du traitement.

6. Les constantes des équations cinétiques dépendant de la température, il est indispensable de les calculer pour plusieurs températures. La relation correspondante est commode à chercher sur un graphique en coordonnées $\log K - 1/T$ (fig. V-20). On trouve pour chaque constante une équation du type $\log K = a/T + b$.

7. Il est parfois possible de déterminer les constantes d'adsorption à l'équilibre par des méthodes indépendantes [8]. Dans ce cas, les valeurs des constantes doivent concorder avec les valeurs obtenues par ces méthodes indépendantes.

Quelques indications de méthodes. L'étude de la cinétique dans les réacteurs isothermes différentiel et intégral se distingue par sa relative simplicité. Toutefois, les méthodes précédentes ne donnent pas des résultats précis dans certains cas: chaleurs élevées de réaction ou d'énergie d'activation, gradients radiaux importants, etc. On peut alors appliquer l'une des méthodes suivantes:

1. *Méthode de circulation en régime stationnaire.* Dans cette méthode, une pompe installée en recyclage renvoie dans une couche isotherme le courant issu de cette couche en y ajoutant des réactifs frais en quantité correspondant à la quantité de produits qui a été évacuée du système après la transformation [8, 9].

2. *Méthode de circulation en régime instationnaire.* Dans cette méthode, on mesure la variation de la concentration avec le temps pour une circulation continue du courant à travers une couche isotherme.

3. *Méthode du générateur de turbulences.* Dans cette méthode, on crée de grandes vitesses de passage du gaz au-dessus de la surface du catalyseur à l'aide d'un piston qui pousse le gaz en avant et en arrière à travers une couche isotherme de petites dimensions; ce faisant, on ajoute de faibles quantités de réactifs frais et de produits de réaction sélectionnés [10].

4. *Méthode du réacteur adiabatique.* Cette méthode se fonde sur la mesure en régime permanent du profil longitudinal de température ou de composition dans un réacteur vertical à plusieurs sections munies de couches stationnaires. Les vitesses des réactions sont calculées d'après les profils ainsi mesurés par dérivation graphique [11].

Nous nous intéresserons au principe d'emploi des méthodes de circulation, qui sont les méthodes les plus largement utilisées.

Méthodes de circulation. Le schéma de principe d'un appareil à circulation est représenté fig. V-21. On crée dans le système les

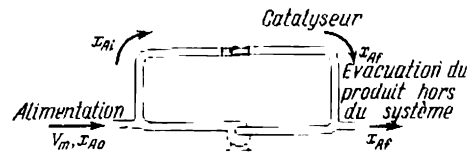


Fig. V-21. Schéma de principe d'un appareil à circulation

conditions caractéristiques d'un état permanent. Avec ces conditions, la vitesse de la réaction est à chaque instant constante en tous les points de la couche du catalyseur, ce qui veut dire que cette couche travaille suivant le principe du réacteur de mélange idéal. En l'absence de recyclage ($x_{Ai} = x_{A0}$), on aura:

$$-(w_{rA})_{\text{moy}} = \frac{x_{Af} - x_{A0}}{V_r/V_m}, \qquad (V,41)$$

où $(-w_{rA})_{moy}$ est mesuré pour un degré de transformation moyen des courants qui rentrent dans la couche du catalyseur et en sortent.

Ainsi,

$$x_{Ai} < x_{A,\,moy} < x_{Af}. \qquad (V,42)$$

Comme la différence $x_{Af} - x_{Ai}$ peut être grande, le choix du degré de transformation destiné à déterminer la vitesse moyenne peut s'accompagner d'une erreur importante.

Supposons maintenant qu'une partie du produit soit renvoyée en recyclage. Quand la vitesse du courant retournant en recyclage augmente, les réactifs frais se mélangent avec une quantité accrue de produit, d'où un rapprochement des valeurs de x_{Ai} et x_{Af}. Ceci, d'après la relation (V,42), conduit à une erreur dans l'hypothèse où la vitesse est constante.

En d'autres termes, nous obtiendrons pour un recyclage intense :

$$(-w_{Ar})_f = \frac{x_{Af} - x_{A0}}{V_r/V_m}, \qquad (V,43)$$

où $(-w_{Ar})_f$ est mesuré d'après les conditions à la sortie du courant et provient de la variation du volume choisi pour le catalyseur, V_r ou V_m.

La méthode de circulation présente les avantages suivants :

1. La vitesse de réaction obtenue à chaque essai est mesurée directement.

2. De grandes variations de la concentration du réactif à travers tout le système minimisent l'influence des erreurs dans l'analyse des courants de l'alimentation et du produit, ce qui permet une mesure précise de la vitesse.

3. L'influence de l'effet calorifique est minimisée et un contrôle exact des températures est possible.

BIBLIOGRAPHIE

1. Левеншпиль О., Инженерное оформление химических процессов [Techniques de l'ingénieur dans les processus chimiques], изд. « Химия », 1969.
2. Wright R. S., British. Chem. Eng., 9, N° 11, 758 (1964).
3. Flunn J. H., Chem. Eng., 60, N° 17, 137 (1962).
4. Кафаров В., Михайлов Г., Введение в инженерные расчеты реакторов с неподвижным слоем [Introduction au calcul par l'ingénieur des réacteurs à couche fixe], изд. МХТИ, Москва, 1969.
5. Lindsay K. L., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1, N° 4, 24 (1962).
6. Yang K. H., Hougen P. A., Chem. Eng. Progr. 46, 146 (1950).
7. Corrigan T. E., Chem. Eng., April-July, 1955.
8. Киперман С., Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций [Introduction à la cinétique des réactions catalytiques hétérogènes], изд. « Наука », 1964.
9. Темкин М., Киперман С., Лукьянова Л., ДАН СССР, 74, 763 (1950).
10. Корнейчук Г., Рубанюк М., Кинетика и катализ [Cinétique et catalyse], 2, N° 4, 633 (1961).
11. Schmidt J. P., Mickley A. S., Crotch S. L., A.I.Ch.E., Journal, 10, N° 2, 149 (1964).

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA MACROCINÉTIQUE D'UN PROCESSUS (OBTENTION DE L'INFORMATION SUR LE PROCESSUS EN BANC D'ESSAI)

1. Notions générales

Les recherches en banc d'essai (installation d'essai agrandie) constituent une étape indispensable dans l'étude d'un processus; elles précèdent l'élaboration des recommandations concernant la création des installations d'échelle industrielle.

L'information sur la microcinétique du processus est transmise intégralement de l'installation de laboratoire à l'installation d'essai agrandie, où l'on observe la macrocinétique du processus; par là, il faut entendre l'étude des interactions entre les grands conglomérats de molécules (macroparticules de courant) et de l'influence qu'exercent sur le processus les macrocourants de matière et d'énergie et le temps de séjour vrai des particules de courant dans l'appareil réel. Le chercheur travaille généralement « en circuit» avec un calculateur qui permet d'établir rapidement l'adéquation du modèle.

Dans l'étude de la macrocinétique d'un processus, le problème fondamental consiste à trouver et à préciser les coefficients de son modèle mathématique et à vérifier s'ils sont bien choisis.

Pour cela, on fait sur l'installation d'essai les recherches suivantes, dont les principes ont été vus auparavant:

1. Pour établir la structure du modèle hydrodynamique du système étudié, on y exerce une perturbation en échelon, en impulsion ou en fréquence (méthode de l'indicateur) et l'on met en évidence la présence d'un mélange idéal ou d'un déplacement idéal; on adopte un modèle à diffusion, en cellules ou combiné.

2. On étudie l'influence des paramètres thermiques en précisant les conditions de l'échange de chaleur et la surface où il a lieu; on analyse la stabilité thermique.

3. On précise l'influence des paramètres de diffusion et l'on organise le processus en créant les conditions hydrodynamiques qui lui sont nécessaires suivant qu'il évolue dans le domaine cinétique ou de diffusion; ensuite, compte tenu du modèle choisi pour le processus, on détermine le coefficient d'efficacité du réacteur (cf. p. 323).

4. On étudie les propriétés dynamiques du système suivant différents canaux de perturbation (variation des paramètres dans le

temps) et l'on élabore des recommandations concernant la commande de ce système.

5. On compose un modèle mathématique complet que l'on affine sur le système, en circuit avec un calculateur électronique.

6. On effectue l'optimisation du modèle mathématique; le régime optimal est reproduit et précisé.

Avant de monter une large gamme d'expériences pour étudier tel ou tel système, il faut au préalable se former une idée, fût-elle approximative, du modèle mathématique de ce système.

On doit premièrement mettre en évidence les paramètres qu'il convient de faire varier dans le modèle et ceux qu'il convient de fixer; mathématiquement, ceci signifie qu'il faut reconnaître les variables dépendantes et les variables indépendantes. Il y a lieu aussi de définir le critère d'optimisation.

Deuxièmement, il faut avoir une idée au moins grossière de l'ordre des grandeurs à mesurer.

Troisièmement, on doit sérier les diverses variables suivant leur degré d'influence.

Quatrièmement, il est nécessaire de déterminer à quelles transformations les variables doivent être soumises. On fait ici, à titre indicatif, une estimation sur le type de la relation $y = f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$, linéaire ou non linéaire; on effectue un essai sur papier logarithmique (mise en évidence d'une relation en fonction puissance), etc.

Toute observation peut être considérée comme composée de deux parties: la *valeur attendue* de l'observation et l'*écart* à cette valeur, celui-ci étant de nature probabiliste.

Les écarts à la valeur attendue des observations constituent une *erreur aléatoire*. Ce genre d'erreurs est d'un traitement commode: connaissant leurs valeurs, on peut établir pour elles des limites de confiance ou bien les réduire en augmentant l'étendue de l'échantillon.

Les écarts systématiques à la valeur attendue constituent une *erreur systématique*. Ce genre d'erreurs peut provenir d'un étalonnage inexact, de la subjectivité de l'observateur lors du relevé des mesures, de la gamme de mesures choisie, etc. Les erreurs systématiques sont difficiles à mettre en évidence, du fait qu'on ne sait rien sur leur présence; quoi qu'il en soit, on doit se comporter avec « suspicion », en ce sens, à l'égard de tous les étalonnages.

Il existe plusieurs méthodes pour éliminer ou réduire les erreurs systématiques:

1. La vérification de la représentativité de l'échantillon. On peut ici mettre à profit les méthodes d'estimation statistique décrites auparavant (cf. chapitre II), qui consistent à choisir les facteurs les plus significatifs en formant la relation entre le numéro des facteurs et leur degré d'influence sur le processus.

2. La suppression des erreurs d'appréciation de l'observateur. Le chercheur averti organise ses essais de telle façon que ses propres

préventions ne puissent influer sur le résultat. Seul l'expérimentateur novice affirme que son objectivité est une garantie suffisante.

3. La substitution de mesures relatives aux mesures absolues partout où c'est possible. On peut ramener cette condition à celle d'un étalonnage exact des instruments de mesure.

4. La modification et l'extension du domaine de recherches.

5. L'élimination de l'influence des variables inconnues grâce à des expériences « de contrôle ».

Un certain nombre de processus technologiques périodiques sont caractérisés par une variation continue et monotone des paramètres dans le temps, variation limitée supérieurement ou inférieurement à une valeur déterminée. C'est le cas, par exemple, dans les processus de séchage, avec la baisse d'humidité ou la hausse de la teneur en substance sèche dans la matière à sécher ; dans les processus de concassage, avec la croissance du pourcentage en poids des particules en fonction de la dispersité voulue, etc.

Cette même limitation existe aussi dans les processus stationnaires en régime transitoire, par exemple dans les processus d'absorption et de rectification, lors d'une variation des charges en gaz (vapeur) et en liquide ; dans les processus d'échange thermique, lors d'une variation de température de l'agent de chauffage ou de refroidissement, etc.

Ces processus sont souvent décrits par des équations différentielles linéaires de différents ordres. Toutefois, dans de nombreux cas, on peut les approcher à des fins pratiques par des équations du premier ordre, ce qui correspond aux processus instationnaires (transitoires) décrits par des équations du type

$$Y(t) = Y_m(1 - e^{-\tau/T}), \qquad \text{(VI,1)}$$

où Y_m est la valeur maximale de Y sur la courbe transitoire (coefficient d'amplification) ; T, la constante de temps ; τ, la valeur courante du temps.

Les valeurs de la caractéristique statique (Y_m) et de la constante de temps (T) des courbes transitoires expérimentales sont définies habituellement de la façon suivante : Y_m, comme la valeur maximale de Y sur la courbe transitoire, et T, comme la projection sur l'axe des abscisses du segment de tangente compris entre le point de tangence et la droite $Y = Y_m$. Dans cette définition de Y_m et T, la courbe transitoire doit être relevée durant un intervalle de temps au moins égal à $3T$.

On donne ici une méthode [1] de détermination de Y_m et T qui permet de n'utiliser que la partie initiale de la courbe (dans l'intervalle de temps 0,5 à 1,5 T). Dans cette méthode, la partie initiale ne donne pas Y_m et T eux-mêmes, mais des grandeurs qui leur sont proportionnelles (avec des coefficients de proportionnalité connus), Y_m et T étant ensuite calculés à partir de ces grandeurs. Voici en quoi consiste la méthode. On trace la tangente à la courbe transitoire à l'origine des coordonnées. D'un point arbitraire de l'axe

des abscisses, on mène la perpendiculaire à cet axe jusqu'à son intersection avec la tangente (fig. VI-1). Le côté AB du triangle rectangle OAB obtenu est divisé en deux, trois ou quatre parties égales. On trace la droite passant par le point le plus haut de la division, C, et par l'origine des coordonnées O; cette droite coupe la courbe transitoire en un point D. Les coordonnées τ_n et Y_n de ce point sont respectivement proportionnelles à T et Y_m. On peut trouver les coefficients de proportionnalité τ_n/T et Y_n/Y_m en résolvant conjointement l'équation (VI,1) et celle de la sécante,

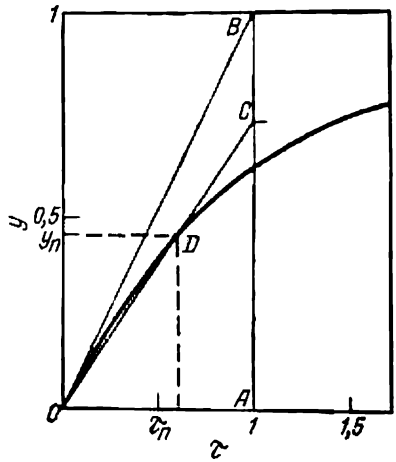


Fig. VI-1. Exemple de détermination graphique de τ_n et Y_n sur une courbe transitoire expérimentale (AC/AB = 3/4)

$$Y = (AC/OA)\,\tau = [(AC/AB)/(OA/AB)]\tau = (AC/AB)\,\tau Y_m/T.$$

Donnons-nous, pour la commodité de la construction graphique, des valeurs de AC/AB égales respectivement à 3/4, 2/3 et 1/2; nous obtiendrons alors: $Y_n/Y_m = 0{,}46$; 0,59 et 0,8; $\tau_n/T = 0{,}616$; 0,89 et 1,61.

Il est clair que cette méthode est encore valable dans le cas où la tangente est menée non pas à l'origine des coordonnées, mas en un point quelconque de la courbe transitoire, à condition de l'appliquer à la partie de courbe située à droite du point de tangence, avec pour ordonnées $Y - Y_k$ et pour abscisses $\tau - \tau_k$ (Y_k et τ_k sont respectivement l'ordonnée et l'abscisse du point de tangence). Ainsi, la précision avec laquelle la tangente tracée à l'origine des coordonnées fournit les valeurs de Y_m et T peut toujours être améliorée en menant les tangentes à d'autres points de la courbe transitoire.

Le recours à cette méthode peut présenter de grands avantages lorsque le problème est de relever une famille de courbes transitoires correspondant aux différentes valeurs d'un même paramètre (le problème ainsi posé est typique de nombreuses recherches technologiques). Dans de tels cas, il suffit de relever en entier (dans l'intervalle $3T$) une courbe seulement pour s'assurer qu'il est possible d'approcher la famille de courbes transitoires par l'équation (VI,1). Quant aux valeurs des caractéristiques statiques et des constantes de temps des autres courbes, on peut les déterminer d'après leurs parties initiales. Pour des processus de transition de longue durée, une telle façon de procéder peut permettre une économie considé-

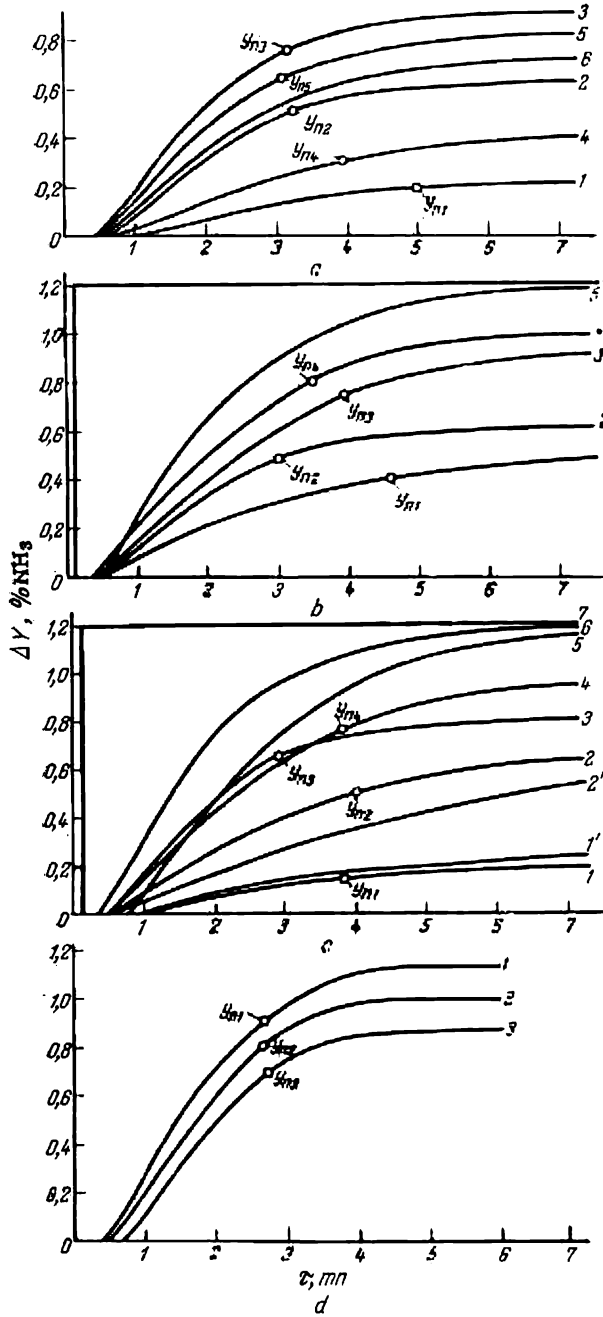


Fig. VI-2. Famille de courbes transitoires expérimentales:

a — $L = 2120$ kg·m^{-2}·h^{-1}; G en kg·m^{-2}·h^{-1}; *1* — 1720; *2* — 2280; *3* — 3970; *4* — 2080; *5* — 2830; *b* — $G = 2280$ kg·m^{-2}·h^{-1}; L en kg·m^{-2}·h^{-1}; *1* — 2600; *2* — 2120; *3* — 1650; *4* — 1180; 5 — 0 (remplissage humide); *6* — 0 (remplissage sec); c — $G = 1720$ kg·m^{-2}·h^{-1}; L en kg·m^{-2}·h^{-1}; *1* — 2180; *1'* — 1950; *2* — 1420; *2'* — 1650; *3* — 1180; *4* — 650; *5* — 98; *6* — 0 (remplissage humide); *7* — 0 (remplissage sec); *d* — $G = 3970$ kg·m^{-2}·h^{-1}; L en kg·m^{-2}·h^{-1}; *1* — 413; *2* — 768; *3* — 1300

rable sur le temps dépensé à déterminer expérimentalement les courbes transitoires.

Il est indispensable de disposer de telles caractéristiques pour commander les processus technologiques, comme par exemple les processus en colonne d'absorption, dont les propriétés statiques et dynamiques varient dans un large domaine en fonction de l'état hydrodynamique de l'appareil.

A titre d'exemple, nous examinerons comment déterminer les caractéristiques statiques (Y_m) et les constantes de temps (T) pour la famille de courbes transitoires obtenue lorsque la concentration du gaz absorbé à l'entrée d'une colonne d'absorption à remplissage varie en forme de saut avec les charges de la colonne en gaz et en liquide.

Les essais ont été menés sur un système ammoniac — air — eau, dans une colonne de diamètre 150 mm remplie sur une hauteur de 1 m par des anneaux de Raschig de dimensions 10 × 10. Les intervalles de variation des charges de la colonne en gaz (G) et en liquide (L) allaient respectivement de 1720 à 3970 et de 413 à 2600 kg/(m²·h). La concentration de l'ammoniac variait de 2,5 % à partir de valeurs initiales allant de 3 à 5 %.

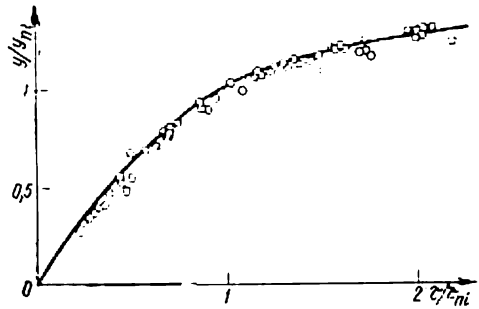


Fig. VI-3. Courbe transitoire généralisée

On a obtenu quatre familles de courbes transitoires: trois pour une charge constante de la colonne en gaz et une pour une charge constante en liquide (fig. VI-2, *a* à *d*).

La méthode décrite plus haut a permis de trouver pour chacune des courbes transitoires les points d'ordonnée $Y_{ni} = 0{,}8\ Y_{mi}$ et les abscisses τ_{ni} qui leur correspondent (avec $1 \leqslant i \leqslant n$, où n est le nombre de courbes de la famille). Afin de montrer que l'équation (VI,1) est effectivement une bonne approximation pour toutes les courbes, on a réuni celles-ci en une courbe généralisée unique en choisissant sur chacune des courbes cinq points équidistants dont les coordonnées ont été divisées par les valeurs de Y_{ni} et τ_{ni} trouvées auparavant. Le calcul du passage aux nouvelles coordonnées est indiqué dans le tableau VI-1, et la courbe généralisée est représentée fig. VI-3 (dans le changement de coordonnées, on a utilisé pour la valeur courante du temps la différence entre le temps réel et le temps de retard.).

Comme on le voit sur la fig. VI-3, la dispersion des points sur la courbe transitoire généralisée est faible; ceci suggère que l'équation (VI,1) est une bonne approximation pour toutes les courbes, en dépit du fait que celles-ci, dans leur majorité, répondent à des équations du second ordre.

D'après ce qui a été dit, la courbe transitoire généralisée est décrite par une équation du type $Y_i/Y_{ni} = A\ (1 - e^{-B(\tau)/\tau_{ni}})$, où A et B sont des constantes à déterminer, et τ_{ni} et Y_{ni}, des fonctions inconnues des charges de la colonne en gaz et en liquide.

Le traitement des données expérimentales a montré que la variation de τ_{ni} en fonction de G et L peut être représentée approximativement (avec une erreur relative d'environ 20 à 25 %) par l'équation empirique

$$\tau_{ni} = 2{,}3\,[L'/(G')^2] + 2{,}12, \qquad \text{(VI,2)}$$

et celle de Y_{ni} en fonction de G et L par l'équation

$$Y_{ni} = C - 10^{-D(G'/L')+F}. \qquad \text{(VI,3)}$$

Ici, $G' = G/1000$, $L' = L/1000$. Les valeurs des coefficients variables C, D et F dépendent de G et peuvent être représentées par les équations empiriques suivantes:

$$C = 0{,}125\ G' + 0{,}475, \qquad \text{(VI,4)}$$

$$D = 1{,}6 - 0{,}583\ (G' - 2{,}7)^{3{,}09}, \qquad \text{(VI,5)}$$

$$F = 1{,}1 - 0{,}952\ (G' - 2{,}5)^{10/6}. \qquad \text{(VI,6)}$$

Les valeurs des constantes A et B se sont avérées égales à 1,29 et 0,689.

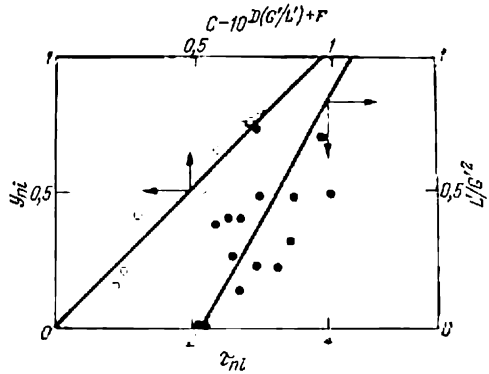


Fig. VI-4. Concordance entre les valeurs expérimentales de τ_{ni} et Y_{ni} et les équations (VI,2) et (VI,3), compte tenu des équations (VI,4) à (VI,6)

La fig. VI-4 montre la concordance entre les données expérimentales et les équations (VI,2) et (VI,3), compte tenu des équations (VI,4) à (VI,6). Il résulte de cette figure que l'équation (VI,3) donne une dispersion maximale à l'origine des coordonnées, ce qui est lié à l'existence sur les courbes transitoires de points d'inflexion, non considérés lors du traitement des données d'expérience. Les valeurs des τ_{ni} (et donc celles des constantes de temps) ont montré en général une faible corrélation avec l'argument dans tout son intervalle de variation.

Ainsi, les courbes transitoires sont toutes décrites par l'équation

$$Y_i = 1{,}29 Y_{ni}\,(1 - 10^{-0{,}689(\tau/\tau_{ni})}) = Y_{mi}\,(1 - e^{-(\tau/T_i)}), \qquad \text{(VI,7)}$$

où $Y_m = 2{,}9 Y_{ni}$ et $T_i = \tau_{ni}/(2{,}3 \cdot 0{,}689)$.

Comme exemple numérique, nous calculerons pour la courbe 2 de la fig. VI-2, *a* la concentration de l'ammoniac à la sortie de la colonne 3 mn après sa variation à l'entrée. Les données initiales sont: $G' = 2{,}28$; $L' = 2{,}12$.

On tire des équations (VI,2) à (VI,5) la valeur de Y_{n2}:

$$C = 0{,}125 \cdot 2{,}28 + 0{,}475 = 0{,}760,$$

$$D = 1{,}6 - 0{,}583\ (2{,}28 - 2{,}7)^{3{,}09} = 1{,}575,$$

Tableau VI-1

Calcul du passage des coordonnées des courbes transitoires aux nouvelles unités de mesure

Y_i	τ	Y_i/Y_{ni}	τ/τ_{ni}
Fig. VI-2,*a*			
Courbe *1* : $\tau_{n1}=3,9$; $Y_{n1}=0,195$			
0,065	1	0,334	0,256
0,135	2	0,692	0,512
0,180	3	0,922	0,768
0,190	4	0,975	1,026
0,210	5	1,080	1,280
Courbe *2* : $\tau_{n2}=2,68$; $Y_{n2}=0,515$			
0,260	1	0,505	0,373
0,450	2	0,875	0,746
0,560	3	1,090	1,120
0,590	4	1,147	1,490
0,605	5	1,175	1,870
Courbe *3* : $\tau_{n3}=2,70$; $Y_{n3}=0,770$			
0,385	1	0,500	0,370
0,650	2	0,845	0,740
0,800	3	1,040	1,110
0,875	4	1,135	1,480
0,900	5	1,170	1,850
Coubre *4* : $\tau_{n4}=3,00$; $Y_{n4}=0,310$			
0,130	1	0,420	0,333
0,230	2	0,742	0,667
0,300	3	0,968	1,000
0,350	4	1,130	1,330
0,385	5	1,240	1,670
Courbe *5* : $\tau_{n5}=2,62$; $Y_{n5}=0,640$			
0,310	1	0,485	0,382
0,550	2	0,860	0,764
0,690	3	1,080	1,140
0,770	4	1,200	1,530
0,805	5	1,260	1,910
Fig. VI-2,*c*			
Courbe *1* : $\tau_{n1}=2,9$; $Y_{n1}=0,150$			
0,060	1	0,400	0,345
0,120	2	0,800	0,690
0,150	3	1,000	1,035
0,170	4	1,130	1,380
0,185	5	1,230	1,720

Y_i	τ	Y_i/Y_{ni}	τ/τ_{ni}
Fig. VI-2,*b*			
Courbe *1* : $\tau_{n1}=4,1$; $Y_{n1}=0,410$			
0,150	1	0,366	0,244
0,275	2	0,671	0,488
0,365	3	0,891	0,891
0,410	4	1,000	1,000
0,450	5	1,100	1,220
0,480	6	1,170	1,460
Courbe *2* : $\tau_{n2}=2,50$; $Y_{n2}=0,500$			
0,240	1	0,480	0,400
0,435	2	0,870	0,800
0,540	3	1,080	1,200
0,585	4	1,170	1,600
0,590	5	1,180	2,000
Courbe *3* : $\tau_{n3}=3,50$; $Y_{n3}=0,750$			
0,280	1	0,374	0,286
0,515	2	0,697	0,572
0,695	3	0,926	0,858
0,810	4	1,080	1,140
0,865	5	1,150	1,430
0,900	6	1,200	1,720
Courbe *4* : $\tau_{n4}=2,96$; $Y_{n4}=0,800$			
0,375	1	0,469	0,338
0,625	2	0,782	0,675
0,815	3	1,020	1,010
0,925	4	1,160	1,350
0,965	5	1,210	1,690
Fig. VI-2,*d*			
Courbe *1* : $\tau_{n1}=2,17$; $Y_{n2}=0,915$			
0,295	0,5	0,322	0,230
0,545	1,0	0,491	0,460
0,720	1,5	0,788	0,690
0,980	2,5	1,070	1,150
1,110	3,5	1,210	1,610
1,140	4,5	1,250	2,070

$$F = 1{,}1 - 0{,}952\,(2{,}28 - 2{,}5)^{10/6} = 1{,}087.$$

De là

$$Y_{n_2} = 0{,}760 - 10^{-1{,}575 \cdot 1{,}025 + 1{,}087} = 0{,}464.$$

Comme $Y_{m_2} = 1{,}29$, on a $Y_{n_2} = 1{,}29 \cdot 0{,}464 = 0{,}598$. En fait, $Y_{m_2} = 0{,}63$; $\tau_{n_2} = 2{,}3\,(2{,}12/2{,}28^2) + 2{,}12 = 3{,}055$; $T_2 = \dfrac{3{,}055}{(2{,}3 \cdot 0{,}689)} = 1{,}93$ mn. Par suite, $Y_2 = 0{,}598\,(1 - e^{-3/1{,}93}) = 0{,}472$. On trouve sur le graphique $Y_2 = 0{,}49$.

2. Analyse dimensionnelle des réacteurs chimiques

L'*analyse dimensionnelle* consiste pour l'essentiel à chercher sous quelles conditions les données d'expérience obtenues pour un système donné sont directement transférables d'une échelle d'appareil à une autre, ou encore de l'installation qui sert de modèle à un appareil de dimensions industrielles.

Critères de similitude. Pour certains processus physiques en phase unique, on peut réaliser l'analyse dimensionnelle en appliquant les principes de la simulation physique. On utilise alors des critères de similitude géométrique et physique obtenus soit en partant des équations différentielles qui décrivent le processus considéré, soit en analysant les dimensions des grandeurs qui déterminent la marche de ce processus. Toutefois, comme on l'a déjà noté (cf. p. 12), le recours aux principes de simulation physique ne donne pas les résultats escomptés pour les processus complexes, et en particulier pour les processus chimiques. Malgré cela, des tentatives ont été faites pour introduire des critères de similitude dans les processus chimiques en ramenant à des complexes adimensionnés les équations différentielles fondamentales de la loi de conservation de la matière et de l'énergie, les transformations chimiques étant alors prises en compte. Ces tentatives ont permis une formalisation desdites équations et ont abouti à quatre critères [2] nommés *critères de Damkeler* (Da_I, Da_{II}, Da_{III} et Da_{IV}) et, pour les réactions réversibles, aux *critères de contact* (Ko) et d'*équilibre* (Pa); ces critères sont explicités dans le tableau VI-2.

La seule expression des critères de similitude chimique montre déjà qu'ils ne peuvent être vérifiés simultanément, puisque la dimension linéaire l qui les définit y figure non pas au premier, mais au second degré. En outre, ces critères sont incompatibles avec les critères définissant la similitude physique (nombres de Reynolds, par exemple), qui dépendent d'une autre façon de la vitesse linéaire du courant.

Il est par exemple impossible de garder simultanément les mêmes valeurs pour Re et pour Da_I dans le modèle et dans le prototype, car la vitesse linéaire, qui figure dans ces deux nombres, n'y dépend pas de la même façon de la dimension linéaire, présente elle aussi dans les deux critères. D'après la condition d'invariabilité du

Tableau VI-2

Schéma d'obtention des critères de similitude chimique

Equation de conservation de la masse			
Vitesse de variation avec le temps	Vitesse de variation due à la convection	Vitesse de variation due à la diffusion	Vitesse de variation due à la réaction chimique
$-\frac{dc}{d\tau}$	$-(w \text{ grad})\, c$	$+D\ (\text{Divgrad})\, c$	$+w_r$
$\frac{c}{\tau}$	$\frac{wc}{l}$	$\frac{Dc}{l^2}$	w_r
		$\mathrm{Da_I} = \frac{w_r l}{cw}$	
	←	———	→ →
		$\mathrm{Da_{II}} = \frac{w_r l^2}{cD}$	
	←	———	→ →

Equation de conservation de l'énergie			
Vitesse de variation avec le temps	Vitesse de variation due à la convection	Vitesse de variation due à la conductibilité thermique	Vitesse de variation due à la réaction chimique
$-\frac{dt}{d\tau}$	$-(w \text{ grad})\, t$	$+a\ (\text{Divgrad})\, t$	$+\frac{qw_r}{c_p \rho g}$
$\frac{t}{\tau}$	$\frac{wt}{l}$	$\frac{at}{l^2}$	$q = \frac{w_r}{c_p \rho g}$
		$\mathrm{Da_{III}} = \frac{qw_r l}{c_p \rho g w \Delta t}$	
	←	———	→ →
		$\mathrm{Da_{IV}} = \frac{qw_r l^2}{\lambda \Delta t}$	
	←	———	→ →

Equation de la cinétique de la réaction		
Vitesse de réaction résultante	Vitesse de la réaction directe	Vitesse de la réaction inversé
$\frac{dc}{d\tau}$	$+k_{\mathrm{dir}} c_{A_1}^{\alpha_1} \cdot c_{A_2}^{\alpha_2} \cdot \cdot \cdot$	$k_{\mathrm{inv}} c_{B_1}^{\beta_1} \cdot c_{B_2}^{\beta_2}$
$\frac{c}{\tau}$	$k_{\mathrm{dir}} c_A^{\Sigma\alpha}$	$k_{\mathrm{inv}} c_B^{\Sigma\beta}$
$\mathrm{Ko} = k_{\mathrm{dir}} c_A^{\Sigma\alpha - 1} \tau$		$\mathrm{Pa} = \frac{k_{\mathrm{inv}} \cdot c_B^{\Sigma\beta}}{k_{\mathrm{dir}} \cdot c_A^{\Sigma\alpha}}$
← ——— → →		

N o t a. La flèche à extrémité simple (double) désigne le dénominateur (le numérateur).

critère Re, la vitesse linéaire doit être inversement proportionnelle à la dimension linéaire, alors que la condition d'invariabilité du critère Da_I entraîne que cette vitesse doit varier proportionnellement à la dimension linéaire. Ainsi, il est pratiquement impossible de simuler directement les processus chimiques en employant une équation aux critères générale; seule une simulation approchée suivant les équations aux dimensions est réalisable.

Influence des différents facteurs sur l'analyse dimensionnelle. Il est très fréquent, dans l'industrie, que deux systèmes de réacteurs analogues, tels que réacteur d'essai et réacteur industriel, aient un fonctionnement tout à fait différent, et même que deux réacteurs industriels identiques ne donnent pas les mêmes caractéristiques de fonctionnement. Cette différence provient d'inégalités dans la nature des courants à l'intérieur du réacteur, dans la cinétique du processus, dans l'efficacité du catalyseur, etc. Il n'est guère facile de distinguer la cinétique pure des effets physiques. On doit donc appliquer avant tout la méthode décrite précédemment (cf. p. 323) pour déterminer l'efficacité d'un réacteur donné ou d'un système de réacteurs (en série, en parallèle, etc.).

Il faut toujours garder présent à l'esprit les faits suivants, qui sont très importants. Dans des réacteurs différents, les portions de mélange en réaction, comme on l'a vu plus haut, restent des laps de temps différents; autrement dit, il s'établit statistiquement un temps de séjour différent pour les particules de liquide dans l'appareil, ce temps ne pouvant être évalué quantitativement que par la courbe de réponse du système. Par suite, pour obtenir la même sortie de produit désiré dans le modèle et dans le prototype, il faut conserver des distributions du temps de séjour égales ou des courbes de réponse du système identiques.

Pour diminuer l'effet du mélange longitudinal et égaliser le profil des vitesses, il est rationnel d'augmenter autant que possible la vitesse du courant ou d'introduire des remplissages. Pour supprimer la circulation et la formation d'entonnoirs lors du mélange des liquides, il est bon d'installer des cloisons de renvoi, qui permettent aussi d'obtenir un modèle conforme à son projet du point de vue hydrodynamique.

Lorsqu'on réalise dans des appareils géométriquement semblables des réactions qui s'accompagnent d'un fort dégagement ou d'une forte absorption de chaleur, une complication surgit: quand les dimensions du réacteur augmentent (la similitude géométrique étant conservée), le rapport de la surface d'échange thermique au volume de ce réacteur décroît, et de plus, les conditions d'arrivée et d'évacuation de la chaleur deviennent plus mauvaises.

De ce fait, si l'on veut obtenir dans le modèle et dans le prototype les mêmes conditions d'échange de chaleur dans des processus exothermiques, il faut garder constants les coefficients de stabilité thermique (cf. ci-dessous), ce qui peut conduire à modifier la nature

de la surface d'échange de chaleur (mise en place d'échangeurs thermiques extérieurs).

Quand la réaction dégage de grandes quantités de chaleur, l'appareil doit être divisé en réacteurs élémentaires de petit diamètre afin d'augmenter le rapport de sa surface externe d'échange thermique à son volume et d'y écarter l'éventualité d'une élévation de la température hors des limites permises. Dans de tels cas, on utilise habituellement comme réacteur un système de tuyaux de petit diamètre. Ce diamètre est choisi de façon à obtenir entre le noyau du courant à l'intérieur du tuyau et la paroi une différence admissible de température qui corresponde à la sortie de produit maximale.

Dans le cas d'une réaction fortement exothermique, et quand le grand réacteur se compose de plusieurs éléments identiques, on utilise généralement comme modèle pour passer d'une échelle à l'autre un élément du réacteur, ceci pour éviter les complications consécutives à la formation du profil de températures dans ce réacteur (par exemple, si le réacteur est un système de tuyaux remplis de catalyseur, on prend pour élément l'un des tuyaux).

Coefficients de stabilité du processus. L'analyse dimensionnelle des processus exothermiques peut se faire en introduisant la notion de *coefficient de stabilité thermique*. On entend par là [3,4] le rapport β de la pente (tg α_2) de la tangente à la courbe de consommation de chaleur (due à l'agent réfrigérant et à la variation d'enthalpie) à la pente (tg. α_1) de la tangente à la courbe d'arrivée de chaleur (par suite de la réaction) au point d'intersection de ces deux courbes en coordonnées $T - Q$ (température — chaleur):

$$\beta = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1}. \qquad \text{(VI,8)}$$

Le processus est stable si $\beta > 1$, instable si $\beta < 1$. On évalue la stabilité en supposant linéarisées les variations de l'arrivée Q_{arr} et de la consommation Q_{cons} de la chaleur en fonction de T au voisinage de l'état d'équilibre T_S.

Voici la justification mathématique du coefficient de stabilité. Ecrivons les équations linéairisées des courbes de variation des courants d'arrivée et de consommation de chaleur avec la température T:

$$Q_{arr} = Q_S + \operatorname{tg} \alpha_1 (T - T_S), \qquad \text{(VI,9)}$$

$$Q_{cons} = Q_S + \operatorname{tg} \alpha_2 (T - T_S), \qquad \text{(VI,10)}$$

où Q_S est la valeur des courants thermiques $Q_{arr} = Q_{cons}$ au point d'intersection des courbes.

La différence des courants d'arrivée et de consommation de chaleur est à chaque moment proportionnelle à la vitesse de variation de la température dans le réacteur:

$$Q_{arr} - Q_{cons} = A \frac{dT}{d\tau}, \qquad \text{(VI,11)}$$

où A est la capacité calorifique totale de la masse réagissante dans le volume d'exploitation de l'appareil.

En portant (VI,9) et (VI,10) dans l'équation (VI,11), nous obtiendrons :

$$\frac{dT}{T-T_S}=\frac{\operatorname{tg}\alpha_1-\operatorname{tg}\alpha_2}{A}\,d\tau,$$

soit après intégration :

$$T-T_S=Ce^{\frac{\operatorname{tg}\alpha_1-\operatorname{tg}\alpha_2}{A}} \qquad \text{(VI,12)}$$

où la constante C est calculée dans chaque cas concret à partir des conditions initiales.

L'équation (VI,12) montre que la différence entre la température à l'équilibre et la température réelle diminuera si

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha_1-\operatorname{tg}\alpha_2}{A}<0, \qquad \text{(VI,13)}$$

et ce d'autant plus vite que l'expression du premier membre de (VI,13) est grande en valeur absolue.

Introduisons la notation

$$\beta'=\frac{\operatorname{tg}\alpha_2-\operatorname{tg}\alpha_1}{A}. \qquad \text{(VI,14)}$$

Dans l'équation (VI,13), le coefficient β' caractérise alors la stabilité du processus, celle-ci étant d'autant plus grande que β' est plus élevé ; si $\beta'=0$, le processus se trouve à la limite de la stabilité ; si $\beta'<0$, le processus est instable, et il l'est d'autant plus que β' est grand en valeur absolue.

Compte tenu de (VI,8), l'équation (VI,14) peut s'écrire sous la forme

$$\beta'=\frac{\operatorname{tg}\alpha_1(\beta-1)}{A}; \qquad \text{(VI,15)}$$

ainsi, le coefficient β ne diffère de β' que par le facteur $\operatorname{tg}\alpha_1/A$. Quand on utilise β pour évaluer la stabilité du modèle et de l'original, la quantité $\operatorname{tg}\alpha_1$ et la capacité calorifique totale de la masse en réaction s'accroissent d'un même nombre de fois lors du changement d'échelle, de sorte que leur rapport reste constant. Ceci montre qu'il existe entre les coefficients β et β', lors de l'analyse dimensionnelle, une relation univoque, quoique liée à l'échelle du processus. Par suite, on peut dans la discussion sur la stabilité des réacteurs chimiques utiliser le coefficient β pour faire l'analyse dimensionnelle.

Nous désignerons par β^* le coefficient de stabilité du grand réacteur (système) et par β celui du modèle lorsqu'on passe de la petite échelle (modèle) à la grande échelle (système). On définit alors le *coefficient de stabilité de passage* δ :

$$\delta=\frac{\beta^*}{\beta}. \qquad \text{(VI,16)}$$

Pour $\delta = 1$, le modèle et le système ont la même stabilité; si $\delta > 1$ ($\delta < 1$), la stabilité est en augmentation (en diminution) dans le système.

Les conditions de changement d'échelle pour les processus exothermiques sont obtenues dans [2]. Pour le coefficient de stabilité de passage suivant les dimensions linéaires ($n = l^*/l$), on obtient l'expression

$$\delta_l = \frac{K_V F + n V_q \rho g c_p}{n (K_V F + V_q \rho g c_p)}, \qquad \text{(VI,17)}$$

où $K_V F$ est le produit du coefficient de transmission thermique par la surface d'évacuation de la chaleur, et $V_q \rho g c_p$, le volume de produit amené multiplié par sa densité et sa capacité calorifique.

Si l'on néglige l'enthalpie du liquide ($V_q \rho g c_p$), le coefficient δ_l est plus petit que 1 pour $n > 1$, ce qui signifie que la stabilité du processus diminue quand les dimensions de l'appareil augmentent. La valeur critique du coefficient d'échelle, pour laquelle le réacteur deviendrait instable (pour la réaction chimique considérée) si l'on augmentait ses dimensions, est déterminée par la relation:

$$n_K = \frac{E k_0 e^{-E/RT} c_A V_0 \Delta H}{R T^2 (K_V F + V_q \rho c_p)}, \qquad \text{(VI,18)}$$

où E est l'énergie d'activation; k_0, le facteur de l'exponentielle; c_A, la concentration du composant; V_0, le volume initial du mélange réagissant; ΔH, l'effet calorifique de la réaction chimique; R, la constante des gaz; T, la température.

Pour le coefficient de stabilité de passage suivant la surface d'échange thermique dans le réacteur ($m = F^*/F$), la condition de changement d'échelle prend la forme

$$\delta_F = \frac{m K_V F + V_q \rho g c_p}{K_V F + V_q \rho g c_p}. \qquad \text{(VI,19)}$$

Si $m > 1$, le coefficient de stabilité de passage δ_F est plus grand que 1, ce qui signifie que la stabilité du processus augmente en même temps que la surface d'échange thermique.

Introduisons les températures moyennes de la masse en réaction (T) et de l'agent réfrigérant (T_{FR}); nous aurons:

$$\delta_F = \frac{\dfrac{T - T_{FR}}{T - T^*_{FR}} + \dfrac{V_q \rho g c_p}{K_V F}}{1 + \dfrac{V_q \rho g c_p}{K_V F}}. \qquad \text{(VI,20)}$$

Il suit de cette dernière équation que si $T - T^*_{FR} < T - T_{FR}$, alors $\delta > 1$; autrement dit, la stabilité du processus augmente dans le grand réacteur avec la température de l'agent réfrigérant.

Pour le coefficient de stabilité de passage suivant le temps de charge d'un réacteur à action semi-continue ($r = \tau^*/\tau$), la relation cherchée est de la forme

$$\delta_\tau = \frac{rK_V F + V_q \rho g c_p}{K_V F + V_q \rho g c_p} . \qquad \text{(VI,21)}$$

Pour $r > 1$, le coefficient δ_τ est plus grand que 1, ce qui signifie que la stabilité du processus augmente avec le temps de charge.

Si l'on néglige l'enthalpie du mélange à charger, le coefficient de stabilité de passage devient égal au rapport du temps de charge dans le système au temps de charge dans le modèle, soit $\delta_\tau = \tau^*/\tau$.

La variation de la stabilité suivant les trois paramètres considérés ci-dessus peut être prise en compte à l'aide d'un coefficient général de passage δ:

$$\delta = \delta_l = \delta_F = \delta_\tau = \frac{mr}{n} . \qquad \text{(VI,22)}$$

Il résulte de la relation précédente que le coefficient de stabilité de passage général est proportionnel au rapport des surfaces d'échange de chaleur et à celui du temps de charge et inversement proportionnel au rapport des dimensions linéaires du réacteur et de son modèle.

Pour utiliser les coefficients de stabilité de passage en vue de l'analyse dimensionnelle des réacteurs chimiques, il faut disposer d'un réacteur d'essai où le régime du processus ait été mis au point; ce réacteur doit avoir une stabilité satisfaisante, correspondant à un intervalle de température déterminé lorsque sont maintenues stables les valeurs des concentrations dans l'appareil et des autres paramètres qui peuvent servir à diriger le processus. Si le prototype et le modèle ont la même stabilité, le coefficient de passage général est égal à un.

Pour les réactions hétérogènes, il faut considérer dans quel domaine a lieu le processus: de diffusion, cinétique ou mixte. On a donné plus haut une méthode pour évaluer jusqu'à quel point la résistance de diffusion a pu être éliminée lorsqu'on reçoit l'information sur la cinétique des processus chimiques hétérogènes en laboratoire (cf. p. 427). Ce procédé est à envisager dans l'analyse dimensionnelle des réacteurs hétérogènes. En faisant varier les conditions hydrodynamiques, on peut dans certains cas faire passer le processus dans le domaine d'écoulement désiré.

Coefficient d'efficacité thermique d'un réacteur. Pour rendre le fonctionnement d'un réacteur à échangeur de chaleur plus économique, on s'efforce de maximiser le coefficient d'efficacité thermique, qu'on peut définir comme suit [5]:

$$K_{ef} = \frac{KF}{\rho_0 c_0 G_0} . \qquad \text{(VI,23)}$$

Pour l'unité de volume d'un réacteur où se produit une réaction du premier ordre, le bilan thermique peut s'écrire sous la forme:

$$-\frac{\rho_1 C_1 G_1 T_1}{V_0}+\frac{\rho_1 G_1 (C_0-c_0)\Delta H}{V_0}-\frac{kF(T_0-T_{\text{FR, moy}})}{V_0}-\frac{\rho_0 C_0 G_0 T_0}{V_0}=0. \quad \text{(VI,24)}$$

Dans les formules (VI,23) et (VI,24), V_0 est le volume de la masse en réaction; ρ_0, ρ_1, les densités du réactif et de la masse en réaction; c_1, c_0, leurs capacités calorifiques; G_1, G_0, leurs débits; T_1, T_0, leurs températures; C_1, C_0, les concentrations initiale et finale du réactif; ΔH, la chaleur de réaction; K, le coefficient de transmission de chaleur; F, la surface d'échange thermique.

Le graphique de l'arrivée et de l'évacuation de la chaleur, déterminées par l'équation (VI,24), est représenté fig. VI-5.

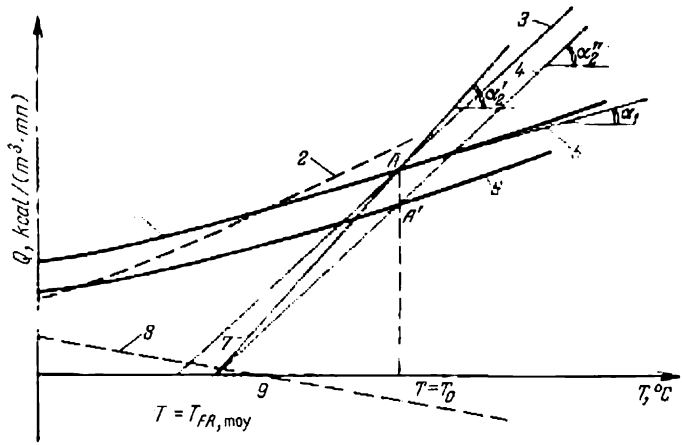


Fig. VI-5. Graphique de l'arrivée et de l'évacuation de la chaleur (cf. explications dans le texte)

La courbe *2* indique la variation du dégagement de chaleur due à la réaction (2ème terme de l'équation (VI,24)], et la courbe *7*, la variation de l'évacuation de chaleur due à la transmission thermique (3ème terme). La courbe *8* traduit la variation de l'arrivée de chaleur due à la consommation massique des réactifs (somme des 1er et 4ème termes) lorsque varie la température du mélange de réaction. On en tire (courbe *1*) la représentation de l'arrivée totale de chaleur due à la consommation des réactifs et à la chaleur dégagée par la réaction.

L'intersection des courbes *1* et *7* (point *A*) correspond pour le réacteur à un régime stationnaire. La pente de la courbe *7* est donnée par la quantité $m = kF/V_0$. Si l'on mène au point *A* la tangente *5* à la courbe *1*, le coefficient de stabilité sera $\beta = \text{tg}\,\alpha_2/\text{tg}\,\alpha_1$.

Quand les dimensions de l'appareil augmentent, la quantité m diminue, de sorte que la pente de la droite devient plus faible

(courbe *4*). Pour garder à la température du mélange réagissant son ancienne valeur T_0, il faut ou bien abaisser la température de l'agent réfrigérant (courbe *3*), ou bien diminuer de Δq la quantité de chaleur amenée avec le courant de réactif (courbe *6*). L'une comme l'autre de ces solutions n'est pratiquement possible que dans des limites bien définies. Si l'on considère l'efficacité d'emploi de la partie de l'appareil qui réalise l'échange de chaleur et la qualité du contrôle de la température, qui est spécifiée, la pente de la droite *4* ne peut pas dépasser une valeur donnée, entièrement déterminée à l'avance. Donc, lorsqu'on choisit la pente maximale admissible de la droite *6*, on doit rechercher un compromis entre d'une part la qualité du contrôle et l'efficacité de l'échangeur de l'appareil, et d'autre part, la température $T_{FR,\,moy}$ de l'agent réfrigérant, la température initiale T_1 du réactif et le coefficient de changement d'échelle maximal a.

Dans l'équation (VI,24), l'expression kF/V_0 n'est autre que $\operatorname{tg}\alpha_2$. On voit facilement que $\operatorname{tg}\alpha_2$ s'obtient en multipliant K_{ef} par la quantité $\rho_0 C_0 G_0/V_0$:

$$\operatorname{tg}\alpha_2 = \frac{kF}{V_0} = K_{ef}\,\frac{\rho_0 C_0}{\tau}, \qquad \text{(VI,25)}$$

où τ est le temps de séjour.

Ainsi, le coefficient de stabilité β est lié au coefficient d'efficacité thermique par la relation suivante:

$$\beta = \frac{\operatorname{tg}\alpha_2}{\operatorname{tg}\alpha_1} = \frac{K_{ef}\,\dfrac{\rho_0 C_0}{\tau}}{\operatorname{tg}\alpha_1}, \qquad \text{(VI,26)}$$

Dans le changement d'échelle, la réaction est la même ($\operatorname{tg}\alpha_1 = \text{const}$) et le temps de séjour τ est constant; par suite, le coefficient de stabilité β et le coefficient d'efficacité K_{ef} sont liés univoquement.

Nous allons préciser la façon dont le coefficient de transmission thermique total varie avec la consommation G_{FR} en agent réfrigérant pour des appareils de dimensions différentes, mais géométriquement semblables à l'appareil de laboratoire. Le coefficient $\beta = \beta_3$ étant donné, la fig. VI-5 détermine ce par quoi l'on maintiendra dans le réacteur une température T_0 donnée quand l'échelle de l'appareil augmente: par un abaissement de la température de l'agent réfrigérant $T_{FR,\,moy}$ ou bien par un abaissement de la température du réactif à l'entrée T_1. Le choix étant fait, on mène par le point A la droite de pente donnée $m_2 = \beta_3 \operatorname{tg}\alpha_1$ jusqu'à ce qu'elle coupe l'axe des abscisses. Le point d'intersection montre quelle doit être la température de l'agent réfrigérant pour une valeur donnée du coefficient β. On trouve la relation $K = f(G_{FR})$, qui fournit facilement la famille des courbes correspondant aux différentes échelles (fig. VI-6). L'intersection de l'horizontale passant par le point $\beta = \beta_3$ (où β_3 est le coefficient de stabilité donné) avec les courbes $\beta = f(G_{FR})$ donne la valeur voulue de la consommation G_{FR} en agent réfrigérant pour les différentes échelles d'appareils.

Il est donc aisé de déterminer à partir du graphique indiqué ci-dessus le plus grand coefficient d'échelle possible (ou le rendement à exiger des pompes) qui permettra d'atteindre dans l'appareil un coefficient de stabilité donné.

La fig. VI-6 donne un exemple de cette détermination de a ou de G_{FR} pour β_3, donné supérieur ou égal à 1,38. La relation nécessaire au calcul du coefficient de transmission thermique a été établie sur un petit appareil, géométriquement semblable à celui que l'on considère.

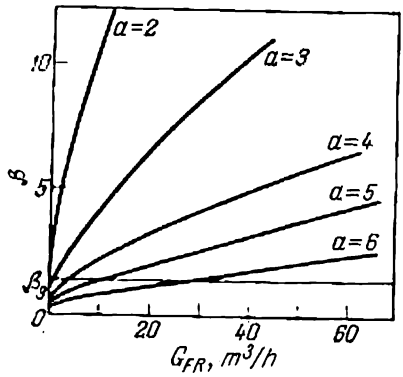


Fig. VI-6. Exemple de détermination graphique du coefficient d'échelle a maximal

Ce grapnique montre que si le rendement maximal de la pompe de l'agent réfrigérant est limité à la valeur $G_{FR}=30$ m³/h, on peut pour le présent degré de stabilité agrandir le réacteur de six fois au maximum. La méthode de calcul précédente permet au stade de la conception de déterminer: 1) Le coefficient d'échelle maximal pour un rendement donné de la pompe de l'agent réfrigérant et un degré de stabilité donné; 2) le rendement à exiger de la pompe pour un coefficient d'échelle et un degré de stabilité donnés.

Effet de paroi. On utilise habituellement dans le modèle et dans le prototype le même catalyseur (avec la même composition granulométrique) et le même remplissage. Par suite, les éléments de volume formés par les grains de catalyseur ou de remplissage en contact restent les mêmes dans le modèle et dans le prototype. Ceci étant, il ne faut toutefois pas oublier que pour des valeurs petites de d_a/d_p (rapport du diamètre de l'appareil d_a à celui du grain d_p), on doit tenir compte de l'effet des parois.

Le rapport de l'aire des parois au volume du réacteur varie avec la dimension de celui-ci. Il faut déjà vérifier s'il y a effet de paroi au stade de l'obtention des équations, ceci pour plusieurs rapports de l'aire de la paroi au volume; le matériau des parois doit alors être le même dans le modèle et dans le système.

Ceci permet de transférer directement sur le prototype les résultats obtenus dans le modèle lorsque les conditions d'exécution des essais (charge par section de l'appareil, température, concentration, etc.) restent constantes et que d_a/d_p est suffisamment grand.

Accumulation des impuretés. Dans l'étude de la cinétique, les réactions secondaires passent souvent inaperçues lors d'un passage unique des réactifs dans l'appareil. Cependant, des sous-produits peuvent s'accumuler quand on réalise des processus industriels

avec recyclages. Il faut donc que l'expérimentation prévoie des essais avec recyclages prolongés.

Dimensions des réacteurs et obtention des équations aux dimensions. Pour faire une estimation préliminaire des dimensions d'un réacteur industriel, on peut en première approximation recommander les relations suivantes entre modèle et appareil industriel (prototype) [2]. Afin de maintenir constant le temps de séjour dans le réacteur (conservation de la même courbe de réponse), il faut satisfaire à l'égalité

$$(\mathrm{Da_I})_\mathrm{M} = (\mathrm{Da_I})_\mathrm{P}, \qquad \text{(VI,27)}$$

$$\frac{w_{r,\,\mathrm{M}}\, l_\mathrm{M}}{c_{A,\,\mathrm{M}}\, w_\mathrm{M}} = \frac{w_{r,\,\mathrm{P}}\, l_\mathrm{P}}{c_{A,\,\mathrm{P}}\, w_\mathrm{P}}, \qquad \text{(VI,28)}$$

où les indices « M » et « P » indiquent que les grandeurs correspondantes sont relatives au modèle et au prototype.

En simplifiant par les constantes physiques et en remarquant que la concentration (initiale ou finale, par exemple) reste la même dans le modèle et dans le prototype, nous trouverons:

$$\frac{l_\mathrm{M}}{w_\mathrm{M}} = \frac{l_\mathrm{P}}{w_\mathrm{P}}.$$

L'équation obtenue a pour conséquence que le temps de séjour doit être le même dans le modèle et dans le prototype.

Dans le cas d'une réaction chimique hétérogène dont le domaine est purement cinétique, l'équation aux dimensions comprend l'activité ν du catalyseur et la vitesse volumique. On a alors:

$$(\mathrm{Da_I})_\mathrm{M} = (\mathrm{Da_I})_\mathrm{P}$$

ou

$$\frac{k_\mathrm{M} f\,(c_A)_\mathrm{M}\, \nu_\mathrm{M}}{w_\mathrm{M}} = \frac{k_\mathrm{P} f\,(c_A)_\mathrm{P}\, \nu_\mathrm{P}}{w_\mathrm{P}}, \qquad \text{(VI,29)}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction chimique hétérogène, rapportée à l'unité de surface du catalyseur.

Introduisons les vitesses volumiques V; nous aurons:

$$\frac{k_\mathrm{M} f\,(C_A)_\mathrm{M}\, \nu_\mathrm{M}}{(d_p)_\mathrm{M}\, V_\mathrm{M}} = \frac{k_\mathrm{P} f\,(c_A)_\mathrm{P}\, \nu_\mathrm{P}}{(d_p)_\mathrm{P}\, V_\mathrm{P}}. \qquad \text{(VI,30)}$$

Si $\nu_\mathrm{M}/\nu_\mathrm{P} = 1$ et $(d_p)_\mathrm{M} = (d_p)_\mathrm{P}$ (on prend la même dimension pour les granules, puisque la variation de cette dimension est liée en général à une modification de l'activité du catalyseur), il vient:

$$V_\mathrm{M} = V_\mathrm{P}\ ; \qquad \text{(VI,31)}$$

ainsi, les vitesses volumiques doivent être égales dans le modèle et dans le prototype. On propose (toujours dans le cas où le domaine de la réaction chimique est cinétique) de tenir compte de l'échange thermique pour obtenir l'équation aux dimensions, en se servant du critère $\mathrm{Da_{IV}}$ en combinaison avec le critère thermique Nu. Voici

comment obtenir cette équation pour une réaction homogène dans un réacteur à tuyau.

Egalons les expressions relatives au modèle et au prototype:

$$\frac{(\mathrm{Da_{IV}})_{\mathrm{M}}}{\mathrm{Nu_M}} = \frac{(\mathrm{Da_{IV}})_{\mathrm{P}}}{\mathrm{Nu_P}};$$

par suite,

$$\frac{q_{\mathrm{M}} w_{r,\,\mathrm{M}} d_{\mathrm{M}}^2}{\lambda_{\mathrm{M}} \Delta t_{\mathrm{M}} \mathrm{Nu_M}} = \frac{q_{\mathrm{P}} w_{r,\,\mathrm{P}} d_{\mathrm{P}}^2}{\lambda_{\mathrm{P}} \Delta t_{\mathrm{P}} \mathrm{Nu_P}} \qquad \text{(VI,32)}$$

où d_{M}, d_{P} sont les diamètres des réacteurs à tuyau utilisés respectivement comme modèle et comme prototype. En supposant que le produit traité dans le prototype est en quantité n fois plus grande que dans le modèle, on a la relation:

$$n d_{\mathrm{M}}^2 w_{\mathrm{M}} = d_{\mathrm{P}}^2 w_{\mathrm{P}}, \qquad \text{(VI,33)}$$

d'où

$$n = \frac{d_{\mathrm{M}}^2 w_{\mathrm{P}}}{d_{\mathrm{M}}^2 w_{\mathrm{M}}}. \qquad \text{(VI,34)}$$

Sachant d'autre part qu'il faut garder le même critère $\mathrm{Da_I}$ dans le modèle et dans le prototype, on trouve:

$$\frac{w_{r,\,\mathrm{M}} l_{\mathrm{M}}}{c_{A,\,\mathrm{M}} w_{\mathrm{M}}} = \frac{w_{r,\,\mathrm{P}} l_{\mathrm{P}}}{c_{A,\,\mathrm{P}} w_{\mathrm{P}}} \qquad \text{(VI,35)}$$

En outre, on peut obtenir des sorties de produit identiques dans le modèle et dans le prototype à condition que les températures subissent des variations égales dans les deux systèmes. Si donc on a, pour un réacteur à tuyau,

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{const}\ \mathrm{Re}^{0,8}, \qquad \text{(VI,36)}$$

l'équation (VI,32) donnera

$$\frac{d_{\mathrm{M}}^{1,2}}{w_{\mathrm{M}}^{0,8}} = \frac{d_{\mathrm{P}}^{1,2}}{w_{\mathrm{P}}^{0,8}} \qquad \text{(VI,37)}$$

De l'équation (VI,35), on tire que

$$\frac{l_{\mathrm{M}}}{w_{\mathrm{M}}} = \frac{l_{\mathrm{P}}}{w_{\mathrm{P}}} \qquad \text{(VI,38)}$$

En résolvant conjointement les équations (VI,33), (VI,37) et (VI,38), on obtiendra finalement:

$$d_{\mathrm{P}} = d_{\mathrm{M}} n^{0,286},$$
$$i_{\mathrm{P}} = l_{\mathrm{M}} n^{0,428},$$
$$w_{\mathrm{P}} = w_{\mathrm{M}} n^{0,428}. \qquad \text{(VI,39)}$$

Pour conclure, nous examinerons comment obtenir les équations aux dimensions dans le cas d'une réaction chimique homogène en phase gazeuse se produisant dans un réacteur à action périodique

avec tuyau. Pour déduire ces équations, il faut tenir compte ici de ce que les pertes de pression doivent être égales dans le modèle et dans le prototype. Dans le cas contraire, il se produirait dans le réacteur où les pertes de pression sont les plus grandes un mouvement accéléré du courant gazeux formé par le mélange en réaction, d'où résulterait une diminution du temps de séjour dans le réacteur. On ne peut négliger les différences dans les pertes de pression que dans le cas où la pression totale dans le système est grande par rapport aux pertes de pression.

Nous mettrons le coefficient de frottement du milieu gazeux sous la forme

$$\Delta P = c_1 \lambda \frac{l}{d} w^2, \tag{VI,40}$$

en posant

$$\lambda = c_2 \mathrm{Re}^{-m} = c_3 (wd)^{-m} \tag{VI,41}$$

et en notant que

$$V_s = c_4 d^2 w, \tag{VI,42}$$

les c_j étant des constantes.

En résolvant conjointement les équations (VI,40) à (VI,42), nous obtiendrons :

$$\frac{l_P}{l_M} = \left(\frac{d_P}{d_M}\right)^{\frac{1+m}{3-m}}, \tag{VI,43}$$

$$\frac{(V_s)_P}{(V_s)_M} = \left(\frac{d_P}{d_M}\right)^{\frac{7-m}{3-m}}. \tag{VI,44}$$

En régime turbulent, on peut prendre $m = 0{,}16$. Portant cette valeur dans les équations (VI,43) et (VI,44), nous trouverons :

$$\frac{l_P}{l_M} = \left(\frac{d_P}{d_M}\right)^{0{,}41}, \tag{VI,45}$$

$$\frac{(V_s)_P}{(V_s)_M} = \left(\frac{d_P}{d_M}\right)^{2{,}41}. \tag{VI,46}$$

Ainsi, le rapport des dimensions du modèle et du prototype dans la direction perpendiculaire à celle du courant doit être supérieur au rapport des dimensions prises dans la direction parallèle à l'axe du courant. Par conséquent, il faut que le réacteur à courant du modèle ait un rapport longueur — diamètre plus grand que dans le prototype.

En régime laminaire dans les deux réacteurs, on peut calculer de façon analogue, en partant de l'équation de Poiseuille, l'équation aux dimensions suivante :

$$\frac{d_P}{d_M} = \left[\frac{(V_s)_P}{(V_s)_M}\right]^{1/3}. \tag{VI,47}$$

Le rapport des longueurs des réacteurs étant égal à celui de leurs diamètres, il faut dans le cas présent conserver la similitude géomé-

trique ; de plus, le rapport des débits volumiques est égal au rapport des cubes des diamètres des réacteurs, de sorte que le débit volumique doit être proportionnel au volume des substances réagissantes.

Dans les processus d'absorption, d'extraction et de rectification qui s'accompagnent de réactions chimiques, celles-ci ont lieu en général non pas à la surface de séparation des phases, mais dans une zone contiguë à cette surface et pourvue d'une épaisseur finie. Par suite, le processus de transformation chimique et le processus de diffusion se déroulent non pas successivement, mais simultanément, ce qui entraîne une diminution continuelle du courant de diffusion formé par le composant absorbé au fur et à mesure que celui-ci passe à travers la couche de diffusion en phase liquide.

Notons que pour des réactions chimiques qui se produisent dans des systèmes gaz — liquide, vapeur — liquide ou liquide — liquide, on crée un même état hydrodynamique dans le modèle et dans son objet en gardant des valeurs identiques (idem) pour les paramètres suivants [6] :

$$\frac{w}{w_{\text{inv}}} = \text{idem et } \frac{1+f_{\text{P}}}{1+f_{\text{M}}} = \text{idem}, \qquad \text{(VI,48)}$$

où w et w_{inv} sont la vitesse considérée et la vitesse d'inversion dans le système, et f_{M} et f_{P}, les facteurs d'état hydrodynamique du système à deux phases, qui expriment l'énergie cinétique des courants dans le modèle et dans son objet [6].

Pour des colonnes de remplissage, le facteur d'état hydrodynamique du système a la forme :

$$f = \beta \left(\frac{L}{G}\right)^m \left(\frac{\nu_{\text{G}}}{\nu_{\text{L}}}\right)^n \left(\frac{\mu_{\text{G}}}{\mu_{\text{L}}}\right)^p \left(\frac{\sigma_{1-2}}{\sigma_{1-b}+\sigma_{2-b}}\right)^q, \qquad \text{(VI,49)}$$

où L, G sont les charges pondérales des courants ; ν_{G}, ν_{L}, les poids spécifiques des courants constituant les phases continue et dispersée ; μ_{G}, μ_{L}, leurs viscosités ; σ_{1-2}, la tension interphase ; σ_{1-b}, σ_{2-b}, la tension superficielle des courants des phases continue et dispersée.

Lorsqu'on traite les mêmes systèmes dans le modèle et son objet, l'analyse dimensionnelle des colonnes de remplissage au point d'inversion se ramène à la vérification des conditions suivantes :

pour les diamètres des colonnes,

$$\frac{d_{\text{K}1}}{d_{\text{K}2}} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{0,25} \left(\frac{F_{12}}{F_{11}}\right)^{0,75}, \qquad \text{(VI,50)}$$

pour les chutes de pression,

$$\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{0,3} \left(\frac{F_{11}}{F_{12}}\right)^{0,3}, \qquad \text{(VI,51)}$$

où a est la surface spécifique du remplissage en m^2/m^3 et F_1, la surface libre ou le volume libre du remplissage en m^3/m^3.

Exemple VI-1. Dans un réacteur de laboratoire (tuyau de 25 mm de diamètre, rempli sur une hauteur de 38 mm par des particules de catalyseur de

6,35 mm de diamètre), le degré de transformation 99% est atteint pour une vitesse volumique de 0,076 m^3/h (vitesse massique $G = 239\ kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$). Déterminer la hauteur de la couche nécessaire pour atteindre le même degré de transformation dans un réacteur constitué d'un tuyau de 35 mm de diamètre avec une vitesse volumique de 113 m^3/h ($G = 2670\ kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$). La réaction est du premier ordre, le volume ne varie pas; les conditions sont isothermes; la viscosité est $\mu = cP0$.

Solution. On calcule le nombre de Reynolds pour le réacteur de 25 mm de diamètre:

$$Re = \frac{Gd_r}{8600\mu g} = \frac{239 \cdot 0{,}05635 \cdot 9{,}810}{3600 \cdot 0{,}01 \cdot 9{,}81} = 42{,}2.$$

Le critère de mélange longitudinal pour tout le réacteur est

$$\frac{D_L d}{W d_r L} = 0{,}5 \cdot 0{,}00635/0{,}038 = 0{,}0833.$$

On détermine sur la fig. IV-2 le rapport des volumes du réacteur d'essai et du réacteur de déplacement idéal: $V_r/V_d = 1{,}35$.

Le temps de séjour relatif au réacteur d'essai est

$$\frac{V_r}{V_s} = \frac{0{,}212 \cdot 10^{-4}}{0{,}076} = 2{,}78 \cdot 10^{-4}\ h.$$

Le temps de séjour relatif au réacteur de déplacement idéal correspondant vaut

$$\frac{2{,}78 \cdot 10^{-4}}{1{,}35} = 2{,}045 \cdot 10^{-4}\ h.$$

Pour le réacteur industriel,

$$Re = \frac{Gd_r}{3600\mu g} = \frac{2670 \cdot 0{,}0635 \cdot 9810}{3600 \cdot 0{,}01 \cdot 9{,}81} = 471,$$

le critère local de mélange longitudinal étant $D_L/wd_r = 0{,}55$ (cf. fig. IV-2). Comme la hauteur de la couche de catalyseur est inconnue, le calcul s'effectue par la méthode des approximations successives.

Supposons que le réacteur industriel soit un appareil de déplacement idéal. Nous calculerons la hauteur de la couche de catalyseur à l'aide de la valeur obtenue plus haut pour le temps de séjour dans ce type de réacteur:

$$2{,}055 \cdot 15^{-4} \frac{0{,}073}{113},$$

où 0,073 est l'aire d'une section du réacteur; on en tire $L = 0{,}315$ m.

Le critère de mélange longitudinal pour toute la longueur du réacteur est

$$\frac{D_L}{wd_r}\ \frac{d}{L} = 0{,}55\,\frac{0{,}00635}{0{,}315} = 0{,}0111.$$

La fig. IV-2 montre que pour cette valeur de D_L/wL, le rapport V_r/V_d est égal à $1{,}03 \approx 1$.

Les résultats des recherches ont confirmé l'hypothèse d'un déplacement idéal.

L'exemple qui vient d'être examiné montre que le mélange de retour était très faible dans le réacteur industriel. Comme on l'a vu plus haut (cf. p. 325), les données sur le mélange longitudinal obtenues lors des essais en laboratoire ne peuvent être utilisées directement pour les installations industrielles si l'on n'a pas au préalable relevé les courbes de réponse; en effet, les courants peuvent présenter des caractères fort différents dans les appareils industriels et dans ceux de laboratoire.

Transposition à une cascade de réacteurs des données d'expérience obtenues dans un réacteur à action périodique. Dans certains cas, lorsqu'on fait les mesures, la nécessité apparaît de passer d'un réacteur à action périodique à une organisation continue du processus (en général, cascade de réacteurs avec mélangeurs).

Ce passage sera bien fondé si chacun des appareils de la cascade est voisin d'un réacteur de mélange idéal, ce qui est le cas dans les appareils à mélangeurs pourvus de cloisons de renvoi et fonctionnant en régime de turbulence développée ($Re = nd^2/\nu < 10$, où n est la vitesse de rotation du mélangeur en tours/s; d, le diamètre du mélangeur en m, c'est-à-dire le diamètre de la circonférence balayée par une palette; ν est la viscosité cinématique du liquide en m^2/s).

Le principe du passage à une cascade s'appuie sur l'utilisation des graphiques concentration — temps et des courbes de distribution du temps de séjour dans une cascade de réacteurs de mélange idéal. La réalisation de ce passage se fait dans l'ordre suivant, que nous illustrerons sur un exemple concret [7].

Exemple VI-2 [7]. Dans un réacteur à action périodique a lieu une réaction en série du type $A \rightarrow B \rightarrow R \rightarrow S$. Se servir des données d'expérience obtenues pour passer à un processus continu en cascade de m réacteurs.

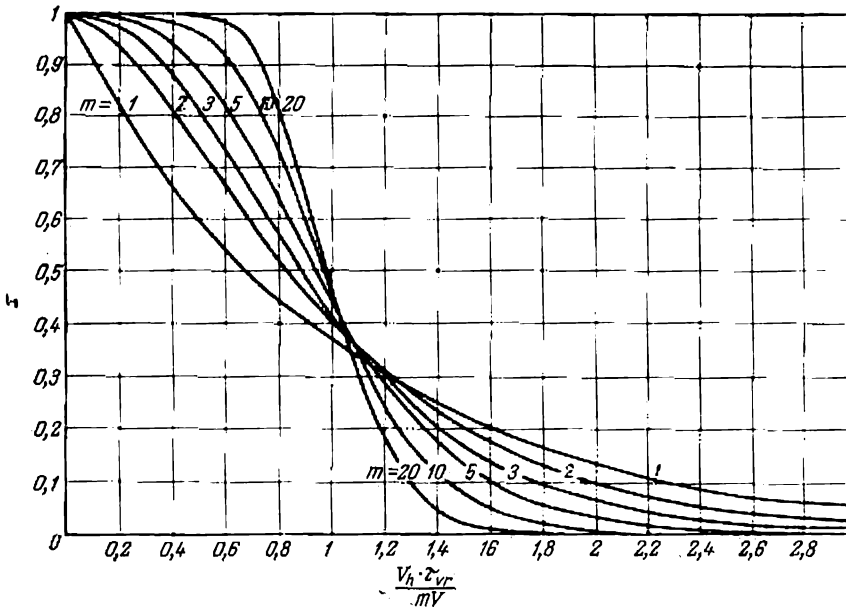


Fig. VI-7. Courbes de distribution dans le temps des produits de la réaction en série $A \rightarrow B \rightarrow R \rightarrow S$

Solution. 1. On construit conformément aux données d'expérience dont on dispose les courbes de distribution dans le temps des concentrations des réactifs en coordonnées $c - \tau$ (fig. VI-7).

Tableau VI-3

τ	c_A	$\bar{c}_A$	c_B	$\bar{c}_B$	c_R	$\bar{c}_R$	c_S	$\bar{c}_S$	V_h/V	τ_{vr}	$\Delta\tau_{vr}$
0	1,0		0		0		0		0	1,00	0,05
		0,90		0,10		0		0			
0,2	0,8		0,2		0		0		0,266	0,95	
		0,70		0,290		0,01		0			0,17
0,4	0,6		0,380		0,02		0		0,532	0,78	
		0,508		0,450		0,028		0			0,21
0,6	0,415		0,528		0,035		0		0,798	0,57	
		0,337		0,598		0,049		0			0,19
0,8	0,26		0,668		0,062		0		1,06	0,38	
		0,196		0,703		0,106		1,001			0,14
1,0	0,132		0,739		0,150		0,002		1,330	0,24	
		0,086		0,729		0,194		0,005			0,10
1,2	0,04		0,72		0,238		0,008		1,60	0,14	
		0,02		0,655		0,312		0,009			0,06
1,4	0		0,590		0,385		0,010		1,86	0,08	
				0,498		0,473		0,015			0,03
1,6	—	—	0,406		0,560		0,020		2,13	0,05	
				0,322		0,640		0,036			0,02
1,8	—		0,238		0,72		0,053		2,40	0,03	
				0,149		0,80		0,83			0,015
2,0	—		0,060		0,88		0,112		2,66	0,015	
		—		0,03		0,82		0,169			0,009
2,2	—		0		0,76		0,226		2,92	0,006	
		—	—	—		0,67		0,313			0,003
2,4	—			—	0,58		0,405		3,19	0,003	
		—		—		0,49		0,502			0,001
2,6	—			—	0,40		0,600		3,46	0,002	
2,8	—		—			0,30		0,700			0,001
					0,20		0,800		3,72	0,001	
3,0	—		—			0,10		0,900			0,0002
					0		1		3,99	0,0008	
3,2									4,25		
3,4									4,52		$\sum=0,9992$

2. Afin de mesurer les variations des concentrations, on prend des intervalles de temps assez petits pour qu'il leur corresponde des segments de droite sur les courbes de distribution des concentrations. Dans cet exemple, on choisit un intervalle de temps de 0,2 h.

3. A partir du graphique degré de transformation — temps de séjour adimensionné, construit selon l'équation (IV,55), on détermine le temps de séjour vrai dans la cascade (fig. VI-8).

Pour se servir de ces graphiques, on se donne préalablement le rapport du volume total V du réacteur (les capacités de tous les réacteurs de la cascade étant

prises égales) au rendement horaire en volume V_h; si l'on considère un coût économiquement raisonnable pour la séparation des produits, ce rapport, avec V en litres, sera égal à $V/V_h = 0{,}75\tau$ (où τ, temps minimal du processus, peut être déterminé pour un produit donné sur le graphique en $c - \tau$, avec un degré de transformation x relativement faible). L'examen des modèles de réacteurs indique que c'est pour un bas degré de transformation qu'on obtient en général les valeurs économiquement optimales pour des sorties de produit élevées.

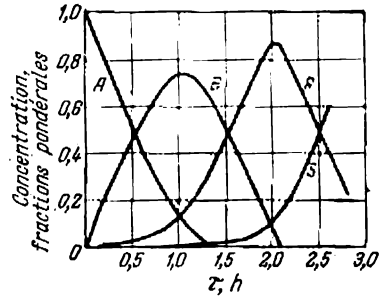


Fig. VI-8. Variation du degré de transformation en fonction du temps de séjour adimensionné

4. On compose un tableau pour déterminer la valeur moyenne du temps de séjour vrai $\Delta\tau_{vr}$ des composants dans le système formé par le réacteur, cette moyenne étant calculée sur l'intervalle de temps choisi auparavant (tableau VI-3).

Tableau VI-4

$\tau_2 - \tau_1$	$\Delta\tau_{vr}$	$\bar{c}_A$	$\Delta\tau_{vr}\cdot\bar{c}_A$	$\bar{c}_B$	$\Delta\tau_{vr}\cdot\bar{c}_B$	$\bar{c}_R$	$\Delta\tau_{vr}\cdot\bar{c}_R$	$\bar{c}_S$	$\Delta\tau_{vr}\cdot\bar{c}_S$
0,2-0	0,05	0,90	0,0450	0,10	0,0050	0	0	0	0
0,4-0,2	0,17	0,70	0,1190	0,290	0,0492	0,01	0,0017	0	0
0,6-0,4	0,21	0,508	0,1068	0,450	0,0945	0,028	0,0059	0	0
0,8-0,6	0,19	0,337	0,0640	0,598	0,1137	0,049	0,0093	0	0
1,0-0,8	0,14	0,196	0,0274	0,703	0,0984	0,106	0,0148	0,001	0,0001
1,2-1,0	0,10	0,086	0,0086	0,729	0,0729	0,194	0,0194	0,005	0,0005
1,4-1,2	0,06	0,020	0,0012	0,655	0,0393	0,312	0,0187	0,009	0,0005
1,6-1,4	0,03	0,0	0	0,498	0,0149	0,473	0,0142	0,015	0,0005
1,8-1,6	0,02	—	—	0,322	0,0064	0,640	0,0128	0,036	0,0007
2,0-1,8	0,015	—	—	0,149	0,0022	0,800	0,0120	0,083	0,0012
2,2-2,0	0,009	—	—	0,030	0,0003	0,820	0,0074	0,169	0,0015
2,4-2,2	0,003	—	—	0	—	0,670	0,0020	0,316	0,0009
2,6-2,4	0,001	—	—	—	—	0,490	0,0005	0,502	0,0005
2,8-2,6	0,001	—	—	—	—	0,300	0,0003	0,700	0,0007
3,0-2,8	0,0002	—	—	—	—	0,100	—	0,900	0,0002
3,2-3,0	—	—	—	—	—	0	—	—	—
$\sum$	0,9992	—	0,3720	—	0,4968	—	0,1190	—	0,0073

On porte dans ce tableau les concentrations de tous les réactifs (en fractions pondérales), leurs concentrations moyennes sur l'intervalle de temps choisi et le rapport V_h/V. Les valeurs de τ_{vr} sont tirées du graphique après s'être fixé au préalable le nombre de réacteurs: $m = 3$, $m = 4$ ou $m = 5$ (on calcule chacune des trois variantes); on détermine ensuite $\Delta\tau_{vr}$ sur l'intervalle de temps choisi auparavant.

Pour vérifier que le tableau VI-3 est composé correctement, on fait la somme des concentrations moyennes de tous les composants dans chaque rangée horizontale et celle de toutes les valeurs de $\Delta\tau_{vr}$; ces sommes doivent être voisines de un. Si le volume total du système formé par le réacteur est choisi petit, le rapport V_h/V est grand et les valeurs de $\Sigma\,\Delta\tau_{vr}$ approchent de l'unité avant qu'on ait fait le compte de toutes les concentrations. Ceci signifie que le temps de séjour est si petit que les sous-produits n'ont pas le temps de se former en quantité appréciable.

5. Pour obtenir la composition moyenne relative à chacun des composants qui quittent le réacteur à action périodique, il faut composer le tableau des produits $\Delta\tau_{vr} \cdot c$ (tableau VI-4). On vérifie si ce tableau est composé correctement en faisant la somme suivant chaque composant de tous les produits $c \cdot \Delta\tau_{vr}$; cette somme doit être voisine de un.

3. Application des données expérimentales à l'analyse des conditions de travail des réacteurs chimiques et à l'optimisation de leur conception

Comme on l'a vu plus haut, la structure hydrodynamique des courants dans un réacteur, l'appartenance de ce dernier à tel ou tel modèle, peuvent s'établir à l'aide des courbes de réponse sur le système réel que l'on met à l'épreuve. On peut utiliser en outre ces courbes de réponse pour déterminer le coefficient d'efficacité du réacteur et le degré auquel les conditions de travail de l'appareil industriel se rapprochent de celles du modèle.

On parvient habituellement à réaliser les conditions de travail optimales des réacteurs chimiques:

1) en menant des expériences sur une installation pilote;

2) en représentant mathématiquement les variables fondamentales du processus, exprimées par des indices de coût et d'essai;

3) en optimisant ensuite sur l'appareil industriel.

L'une quelconque de ces trois méthodes peut être appliquée individuellement; mais c'est généralement la combinaison des trois qui est le plus souvent employée.

La suite des calculs relatifs aux réacteurs chimiques sera examinée ci-dessous sur l'exemple des processus de catalyse par contact, qui sont les processus les plus complexes. Nous montrerons comment s'effectuent la discussion des conditions de travail des réacteurs et leur optimisation.

Beskov et Slinko [8] ont analysé les conditions nécessaires à l'optimisation des réacteurs catalytiques. La discussion des lois cinétiques obtenues préalablement permet de déterminer le régime optimal théorique, c'est-à-dire les conditions d'exécution du processus pour lesquelles les sorties de produit et la sélectivité fixées sont atteintes avec le minimum de dépenses en catalyseur; pour une réaction réversible unique, par exemple, la température optimale s'abaisse quand

le degré de transformation croît (fig. VI-9,*a*). Un tableau analogue peut se présenter pour deux réactions en série (fig. VI-9,*b*), mais pour deux réactions parallèles la température peut croître (fig. VI-9,*c*). La fig. VI-9 fournit encore d'autres exemples de régime optimal de température.

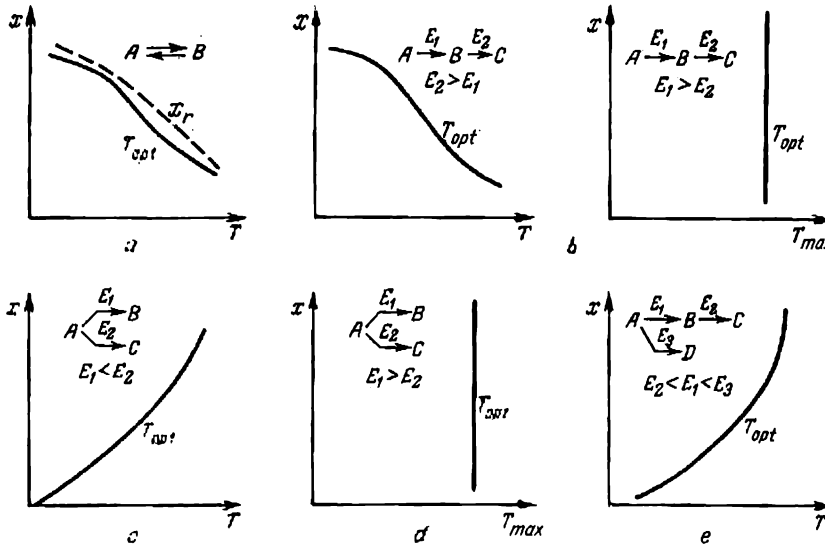


Fig. VI-9. Régimes de température optimaux (*B* — produit désiré)

Outre le régime optimal de température, on détermine la pression optimale (fig. VI-10) ainsi que la composition optimale du mélange réagissant dans différentes conditions. Pour faire cette analyse,

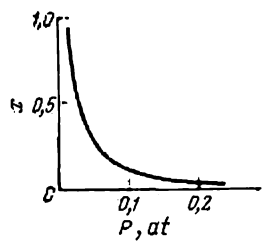


Fig. VI-10. Pression optimale dans la réaction d'hydrogénation du butylène

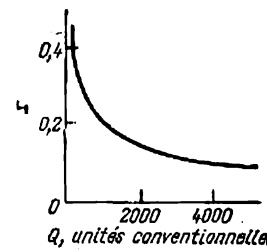


Fig. VI-11. Intensité du dégagement de chaleur en régime optimal de synthèse de l'ammoniac

il est très commode d'utiliser les diagrammes en $T - x$ (température — degré de transformation), $P - x$ (pression — degré de transformation), composition — x, $Q - x$ (dégagement de chaleur — degré de transformation).

La fig. VI-11 donne pour la réaction de synthèse de l'ammoniac le graphique de variation de l'intensité du dégagement de chaleur avec le degré de transformation en régime de température optimal. On peut déterminer sur ce graphique comment modifie l'évacuation de chaleur dans la couche de catalyseur pour que l'intensité du processus soit maximale. A l'inverse, on pourra par la suite apprécier le degré d'approximation au régime théorique en indiquant sur ces diagrammes le comportement du processus dans le réacteur.

Dans le choix du type de réacteur, le régime théorique est l'un des critères de départ primordiaux ; c'est en quelque sorte un « étalon », qui montre de quelle nature doit être la variation de régime dans le réacteur suivant l'avancement de la transformation. Lorsqu'on choisit le type de réacteur, il faut connaître le domaine où évolue le processus (de diffusion ou cinétique). Ainsi, les processus de diffusion interne sont réalisés dans des réacteurs munis d'une couche de catalyseur abiabatique et de hauteur très faible. On a ensuite à évaluer le degré de freinage du processus sur le grain de catalyseur par diffusion interne. Si l'on a une réaction simple ou plusieurs réactions parallèles, ce freinage ne fait que réduire l'activité apparente du catalyseur. Toutefois, si dans le réacteur un produit utile subit au cours du processus des modifications partielles (par exemple, schéma de réactions en série avec produit intermédiaire utile), le freinage par diffusion interne peut abaisser considérablement la sélectivité du processus. Pour éviter ce phénomène, on est conduit à réduire beaucoup la dimension des grains, ce qui influence le choix du type d'appareil.

En s'appuyant sur les relations chimiques et physiques obtenues, on élabore une description mathématique du processus dans la couche de catalyseur. Un appareil à contact peut comporter plusieurs couches de catalyseur, plusieurs installations d'échange de chaleur, de mélange des courants, etc. C'est pourquoi les descriptions mathématiques du processus et de l'appareil sont distinctes.

Une couche de catalyseur peut être représentée sous la forme d'un système quasi homogène. Ce sont les paramètres technologiques qui définissent la nature de l'écoulement dans une couche du processus de catalyse par contact.

Paramètres technologiques. Dans cette catégorie rentrent les contraintes sur le domaine de variation : a) de la température, déterminée par les conditions de thermostabilité du catalyseur, par ses propriétés chimiques, son activité, etc. ; b) de la composition du gaz, par suite de son influence sur le catalyseur et des conditions d'explosibilité des mélanges ; c) des pressions ; d) de la résistance limite hydrodynamique.

Le choix du schéma d'organisation du processus — à circulation ou à écoulement — est essentiel.

Le *schéma à circulation* s'emploie pour les processus qui donnent en un passage du gaz à travers le réacteur des degrés de transforma-

tion peu élevés, c'est-à-dire: 1) pour les processus à forte fonction d'amortissement (nette diminution de la vitesse de la réaction à mesure que celle-ci progresse); 2) pour les processus avec réaction exothermique réversible, si l'on n'obtient des degrés de transformation suffisamment élevés qu'à basse température; 3) dans le cas où un produit intermédiaire « utile» peut se décomposer si le processus est poussé jusqu'à la fin. Par ailleurs, si le gaz de départ contient des impuretés inertes, celles-ci peuvent s'accumuler dans le circuit de l'appareil. Donc, il vaut mieux utiliser le schéma à circulation pour des processus à faible degré de transformation où sont traités des gaz dépourvus d'impuretés inertes.

L'évacuation de la chaleur dégagée à la suite de la transformation chimique peut représenter une difficulté sérieuse lors de la réalisation des réactions exothermiques. Du fait de la circulation intense des particules de catalyseur dans une couche fluidisée, la température et, par suite, l'intensité du dégagement de chaleur s'égalisent dans toute la couche, ce qui facilite beaucoup l'évacuation de la chaleur hors de cette couche. En outre, les coefficients de transmission thermique de la couche à la surface réfrigérante sont plus grands dans une couche fluidisée que dans une couche fixe. Par conséquent, pour les processus à dégagement de chaleur très intense, il est rationnel d'employer une c o u c h e f l u i d i s é e. Les meilleures caractéristiques (surface de refroidissement peu importante, évolution intensive du processus) sont alors présentées par les appareils fonctionnant en régime instable avec stabilisation forcée.

Quand la pression s'élève, les avantages dus à la couche fluidisée s'atténuent: tout d'abord, la différence entre les valeurs des coefficients de transmission thermique des couches fluidisée et fixe devient moins grande; ensuite, l'expansion de la couche fluidisée atteint un degré croissant, de sorte que l'intensité du processus par unité de volume du réacteur s'abaisse.

La circulation continue du catalyseur (avec régénération continue de celui-ci dans les processus où son activité varie beaucoup, comme par exemple le processus de déshydrogénation du butane) est elle aussi d'une réalisation plus commode en couche fluidisée. Toutefois, il faut considérer aussi l'usure du catalyseur, qui peut entraîner l'érosion de l'appareillage et la pollution du produit par la poussière de catalyseur, d'où la nécessité d'installer des filtres d'épuration fine.

Ainsi, il est rationnel d'employer une couche fluidisée pour les processus catalytiques qui demandent un contrôle précis de la température dans un intervalle étroit, l'évacuation d'une grande quantité de chaleur par unité de volume, une circulation du catalyseur, ainsi que pour les processus qui évoluent dans le domaine de la diffusion interne; ceci exige, il est vrai, un catalyseur résistant à l'usure.

Exemple VI-3. Déterminer la quantité de catalyseur nécessaire à un réacteur isotherme. Le calcul se ramène à chercher les principales grandeurs dans l'ordre suivant [9]:

1. On doit connaître au préalable l'équation cinétique de la vitesse de réaction, qu'on peut trouver par des expériences préliminaires en laboratoire (cf. ci-dessus). Par exemple, pour les processus de catalyse par contact en phase gazeuse (réaction du type $A + B \rightleftarrows R + S$), on peut déduire des méthodes décrites plus haut une équation empirique du type:

$$w_r = \frac{k_1 P_A \cdot P_B}{1 + k_2 P_A + k_3 P_B}.$$

2. On calcule ou on recherche les valeurs des constantes de vitesse de la réaction, k_1, k_2 et k_3, à la température du processus.

3. On détermine sur la base du bilan matériel les pressions partielles P_A et P_B des composants pour différentes valeurs du degré de transformation x allant de zéro jusqu'à la valeur fixée.

4. On calcule les valeurs de la vitesse de réaction w_r pour chaque valeur de x.

5. On construit un diagramme en coordonnées $1/w_r - x$.

6. On calcule l'aire de la surface située sous la courbe en $1/w_r - x$ entre $x = 0$ et la valeur finale donnée de x.

7. Cette aire donne la valeur de G/V_m; comme le volume molaire V_m du gaz que l'on fait passer est connu, on obtient la quantité de catalyseur G.

8. La valeur de G ainsi trouvée fournit le volume du catalyseur, et la valeur assignée au rendement donne la section de l'appareil. Connaissant le volume et la section de l'appareil, on détermine la hauteur de la couche de catalyseur et corrélativement celle de l'appareil.

On fera le calcul d'un réacteur à écoulement avec couche fixe de catalyseur, en conditions isothermes ($t = 540$ °C), pour une réaction de la forme $A + B \rightleftarrows R + S$, qui a lieu en phase gazeuse à une pression de 2 at. Les poids moléculaires des réactifs sont: $M_A = 80$; $M_B = 20$; $M_R = 40$ et $M_S = 60$. Le produit R doit s'obtenir à une vitesse de 450 kg/h. Le degré de transformation est de 95 %. On néglige la résistance hydraulique de la couche.

Solution. 1. Des expériences préliminaires ont démontré que la vitesse de réaction est donnée par l'équation empirique citée dans les hypothèses du présent exemple.

2. A 540 °C, et pour des pressions partielles exprimées en at, les constantes ont pour valeurs: $k_1 = 0{,}595$; $k_2 = 4{,}46$ et $k_3 = 41{,}65$.

3. Le degré de transformation x est donné par le rapport des kmoles de produit transformé aux kmoles de l'alimentation; les nombres de kmoles de A et B transformées sont alors égaux à $1 - x$ et le nombre de kmoles de R produit est égal à x.

On peut en déduire l'expression des pressions partielles:

Réactif	kmoles	fractions molaires	Pression partielle
A	$1-x$	$(1-x)/2$	$1-x$
B	$1-x$	$(1-x)/2$	$1-x$
R	x	$x/2$	x
S	x	$x/2$	x

4. Les résultats des calculs de la vitesse de réaction pour différents degrés de transformation x sont présentés dans le tableau VI-5. Les valeurs de w_r et $1/w_r$ sont données dans le tableau VI-6.

Il ressort de ce dernier tableau que la vitesse de réaction subit une brusque variation au-delà du degré de transformation 0,8. Pour cette raison, on construit deux graphiques pour déterminer la quantité G/V_m, l'un pour x allant de 0 à 0,8, l'autre pour x allant de 0,8 à 0,95 (fig. VI-12). L'aire située sous la courbe vaut 179 sur le graphique VI-12, *a* et 915 sur le graphique VI-12, *b*. L'aire totale est égale à 1094.

Tableau VI-5

x; P_R	$1-x$; P_A; P_B	$P_A P_B$	$k_1 P_A P_B$	$k_2 P_A$
0,1	0,9	0,81	0,482	4,01
0,2	0,8	0,64	0,381	3,57
0,3	0,7	0,49	0,291	3,12
0,4	0,6	0,36	0,244	2,68
0,5	0,5	0,25	0,149	2,23
0,6	0,4	0,16	0,0952	1,785
0,7	0,3	0,09	0,0535	1,340
0,8	0,2	0,04	0,0238	0,389
0,9	0,1	0,01	0,00595	0,446
0,92	0,08	0,0064	0,00381	0,357
0,94	0,06	0,0036	0,00214	0,268
0,95	0,05	0,0025	0,00149	0,223

Tableau VI-6

$k_3 P_R$	$1 + k_2 P_A + k_3 P_R$	w_r	$1/w_r$
4,165	9,175	0,0524	19,05
8,340	12,91	0,0295	33,85
12,50	16,62	0,0175	57,10
16,65	20,33	0,0106	94,90
20,80	24,03	0,0062	161,5
24,98	27,77	0,0034	291,5
29,15	31,49	0,0017	588,0
33,25	35,14	$6,8 \cdot 10^{-4}$	1,475
37,42	38,87	$1,5 \cdot 10^{-4}$	6,530
38,25	39,61	$9,6 \cdot 10^{-5}$	10,400
39,15	40,42	$5,3 \cdot 10^{-5}$	18,900
39,60	40,88	$3,6 \cdot 10^{-5}$	27,400

Selon les graphiques ainsi construits, on a :

$$\frac{G}{V_m} = \int_0^{0,95} \frac{\partial x}{w_r} \approx 1094.$$

Par hypothèse, $R = 450$ kg/h et $M_R = 40$; la quantité R a donc pour valeur 11,25 kmoles/h.

La quantité de réactif A requise est

$$\frac{11,25}{0,95} = 12,9 \text{ kmoles/h.}$$

La quantité de catalyseur exigée est

$$G = 1094 \cdot 12{,}9 = 14\,200 \text{ kg}.$$

La masse du remplissage formé par le catalyseur est $\rho_r = 1250$ kg/m³; de là le volume du catalyseur:

$$V_K = \frac{14\,200}{1250} = 11{,}4 \text{ m}^3.$$

On précise ensuite l'agencement de l'appareil. En supposant que dans le réacteur a lieu un mélange idéal, on a

$$G/V_m = x_K/w_{rK},$$

où x_K et w_{rK} sont les valeurs de x et w_r pour le degré de transformation 95 % adopté ($x_K = 0{,}95$).

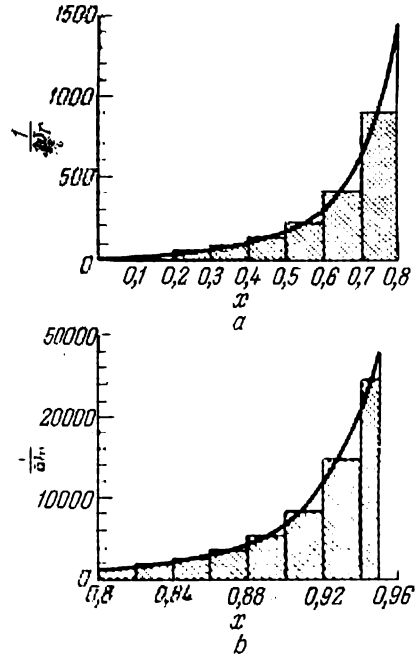


Fig. VI-12. Variation de $1/w_r$ en fonction du degré de transformation:
a — $x = 0{,}1$ à $0{,}8$; b — $x = 0{,}8$ à $0{,}96$

On tire des tableaux VI-5 et VI-6, avec $x = 0{,}95$:

$$P_A = 0{,}05, \qquad P_R = 0{,}95 \qquad k_1 P_A P_B = 0{,}00149$$

$$k_2 P_A = 0{,}223, \qquad k_3 P_R = 39{,}60, \qquad w_{rK} = 3{,}6 \cdot 10^{-5},$$

$$\frac{G}{V_m} = \frac{x_K}{w_{rK}} = 0{,}95\,(3{,}6 \cdot 10^{-5}) = 26\,000 \ \frac{\text{kg de catalyseur}}{\text{kmoles de } A/r}.$$

Par suite, la quantité de catalyseur nécessaire est de

$$26\,000 \cdot 12{,}9 = 336\,000 \text{ kg}.$$

soit environ 24 fois plus que pour un réacteur à écoulement sans mélange de retour. Pour diminuer l'effet du mélange de retour, il faut employer autant que possible des couches de catalyseur plus hautes avec sectionnement des tuyaux.

Répartition du catalyseur entre les couches. Quand on sépare par des étages toute la masse du catalyseur en une série de couches, le mélange longitudinal des composants de la réaction ne se produit qu'à l'intérieur de ces couches; le gaz qui s'est glissé entre elles, sous forme de bulles ou par le courant principal, peut subir une égalisation de ses concentrations. Le réacteur à plusieurs couches s'apparente alors par son principe d'action à une cascade de réacteurs de mélange idéal. La réalisation d'un tel mode de fonctionnement pose naturellement la question de la répartition la plus juste du volume total de catalyseur entre les diverses couches [12].

Voyons l'exemple d'une réaction du premier ordre. Quand il y a mélange idéal, la quantité de produit qui se forme dans chaque couche est égale à la concentration de la substance réagissante à l'extrémité de la couche considérée, multipliée par le volume de catalyseur contenu dans cette couche et par la constante de vitesse de la réaction rapportée à l'unité du volume de catalyseur.

Nous adopterons les notations suivantes: V_s — volume du mélange gazeux en m^3/s; c_0 — concentration du produit initial au début de la réaction en $kmoles/m^3$; x_2 — degré de transformation dans la $i^{ème}$ couche; n — nombre total de couches; k — constante de vitesse en s^{-1}; V_i — volume du catalyseur dans la $i^{ème}$ couche en m^3; V — volume total du catalyseur en m^3.

Cherchons la quantité de substance formée dans chaque couche:

$$\left.\begin{aligned} V_s c_0 x_1 &= k c_0 (1 - x_1) V_1 \\ V_s c_0 (x_2 - x_1) &= k c_0 (1 - x_2) V_2 \\ &\dots\dots\dots\dots \\ V_s c_0 (x_n - x_{n-1}) &= k c_0 (1 - x_n) V_n \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI,52)}$$

En transformant et en additionnant, on trouve:

$$\frac{x_n - x_{n-1}}{1 - x_n} + \dots + \frac{x_2 - x_1}{1 - x_2} + \frac{x_1}{1 - x_1} = \frac{k}{V_s} V. \qquad \text{(VI,53)}$$

Si l'on résout le problème de la recherche du degré de transformation dans chaque couche en posant que le volume total de catalyseur soit minimal, on obtiendra l'expression

$$x_i = 1 - (1 - x_n)^{i/n}. \qquad \text{(VI,54)}$$

La quantité de catalyseur est alors la même dans toutes les couches:

$$V_1 = V_2 = \dots = V_n, \qquad \text{(VI,55)}$$

$$V = nV_1. \qquad \text{(VI,56)}$$

Pour une réaction du premier ordre inhibée par la présence de produit, la répartition optimale des degrés de transformation selon

les couches reste la même, mais la quantité de catalyseur dans chaque couche croît proportionnellement au degré de transformation :

$$V_1 : V_2 : V_3 \ldots : V_n = x_1 : x_2 : x_3 \ldots : x_n, \qquad \text{(VI,57)}$$

$$V = V_1 \frac{n - \frac{1 - x_1}{x_1} x_n}{x_1}. \qquad \text{(VI,58)}$$

Pour les processus non isothermes, les résultats du calcul sont plus compliqués. A la place de (VI,54), on obtient dans ce cas l'expression [12]

$$x_i = 1 - \frac{k_1^{i-1}}{k_2 k_3 \ldots k_i} (1 - x_n^{i/n}), \qquad \text{(VI,59)}$$

où k_1, k_2, . . ., k_i sont les constantes de vitesse.

Les quantités de catalyseur dans les diverses couches sont alors différentes. Plus le nombre d'échelons est grand et plus la proportion requise pour les quantités de catalyseur dans les couches est proche de un (tableau VI-7).

Tableau VI-7

Proportion des quantités de catalyseur dans les couches

Degré de transformation final	Nombre d'échelons					
	1	2	3	5	10	∞
Réaction du premier ordre						
0,9	3,9	1,85	1,5	1,27	1,15	1
0,98	12,5	3,15	2,1	1,53	1,21	1
Réaction du premier ordre avec inhibition par le produit						
0,9	5,8	2,4	1,8	1,45	1,26	1
0,98	16,4	3,9	2,4	1,7	1,33	1

Le calcul de la quantité de catalyseur pour un réacteur adiabatique se ramène à chercher les grandeurs essentielles dans l'ordre suivant :

1. On doit connaître au préalable l'équation cinétique de la vitesse de réaction.
2. On calcule ou on recherche les valeurs des constantes de vitesse de la réaction, k_1, k_2 et k_3, dans le domaine des températures auxquelles le processus est censé se produire.
3. On détermine la chaleur de réaction pour toutes ces températures.
4. On calcule la capacité calorifique à pression constante pour toutes ces températures.

5. On rassemble dans un tableau les chaleurs de réaction et les capacités calorifiques ainsi trouvées, afin de construire le graphique degré de transformation x — température t; on calcule les valeurs P_A, P_B, etc., des pressions partielles pour différentes valeurs de x allant de zéro à la valeur assignée (cf. exemple VI-3).

6. On calcule pour chaque valeur de x les valeurs de la vitesse de réaction w_r et on les réunit dans un tableau. On se sert des valeurs de la constante de vitesse k à la température associée à chaque x sur la courbe.

7. On construit un graphique en coordonnées $1/w_r - x$. L'aire située sous la courbe en $1/w_r - x$ entre $x = 0$ et la valeur fixée fournit la valeur de l'intégrale

$$\frac{G}{V_m} = \int_0^x \frac{dx}{w_r}.$$

8. Cette dernière valeur, jointe à la quantité V_m, sert à déterminer la quantité G de catalyseur requise.

9. On obtient par la valeur de G le volume du catalyseur, et par celle du rendement, la section de l'appareil. On calcule ensuite la hauteur de la couche de catalyseur et celle de l'appareil.

10. Si la réaction est exothermique, on détermine la stabilité du réacteur.

Exemple VI-4. Trouver les conditions optimales de fonctionnement d'un réacteur de catalyse par contact destiné à l'oxydation de l'oxyde azotique avec un rendement de 50 t/jour. On obtient d'abord de l'oxyde azotique fortement dilué par oxydation de l'air en couche mobile suivant le schéma du « Wisconsin process ». L'analyse du processus d'oxydation de l'oxyde azotique et son optimisation, réalisées par Hougen [10], sont exposées ci-dessous.

Solution. Pour optimiser le processus, il faut considérer 17 variables: 1) la composition du gaz à l'entrée; 2) le type de catalyseur; 3) la température du gaz à l'entrée; 4) le point de rosée du gaz à l'entrée; 5) la température dans le réacteur; 6) la fraction du gaz en recirculation; 7) la pression à la sortie du réacteur; 8) la baisse d'activité du catalyseur; 9) la vitesse massique du courant gazeux; 10) la dimension des particules de catalyseur; 11) la hauteur d'une couche de catalyseur; 12) le diamètre d'une couche de catalyseur; 13) le nombre de couches de catalyseur; 14) le degré de transformation de NO; 15) la charge admissible en catalyseur; 16) la chute de pression à travers une couche de catalyseur; 17) la hauteur totale du réacteur.

Sur ces dix-sept variables, huit peuvent être tirées d'expérimentations préalables sans recourir à une description mathématique ou être suggérées par l'expérience de la production. Quatre des neuf variables restantes sont indépendantes et cinq sont dépendantes. Les variables indépendantes sont: la dimension des particules de catalyseur, la vitesse massique du courant gazeux, le degré de transformation et le nombre de couches du catalyseur. Les variables dépendantes sont: le diamètre et l'épaisseur d'une couche de catalyseur, la hauteur du réacteur, la charge admissible en catalyseur et la chute de pression à travers une couche de catalyseur.

Choix des huit premières variables. 1. La première des variables considérées, à savoir la composition du gaz entrant dans le réacteur, est déterminée par la composition à l'équilibre (qui est atteint lorsqu'on travaille suivant le schéma du « Wisconsin process ») dans une couche mobile à régénération constituée de catalyseur en granules.

Dans cette couche, l'oxydation de l'azote en oxyde azotique a lieu à la température de 2200 °C, qui permet à la réaction de se dérouler rapidement. L'équilibre thermodynamique est atteint pour une teneur d'environ 1,5 % en oxyde azotique.

La réaction étant endothermique, on ne peut augmenter le degré de transformation qu'en élevant la température; pour des granules thermostables, 2200 °C est une température limite. Un système de chauffage à régénération assure une température élevée, que l'on obtient en consumant un gaz, même de faible pouvoir calorifique. Les gaz chauds introduits passent alternativement à travers deux couches granulées à régénération thermique; la température atteint de ce fait 2200 °C dans la zone de combustion, pour une teneur à l'équilibre de 1,5 % en NO. On sait que les tentatives d'enrichissement du gaz par des méthodes de liquéfaction suivie de distillation sont très coûteuses; on ne les examinera pas dans ce qui suit.

2. La deuxième question est le choix du catalyseur. Des expériences ont établi que les deux catalyseurs les mieux appropriés étaient le silicagel et le charbon actif. On a choisi ce dernier dans le cas précis considéré, car il est moins sensible à la présence de vapeur d'eau et requiert une masse égale à 0,1 % de celle du silicagel pour atteindre le même degré de transformation. Le danger d'une inflammation possible du charbon actif par adsorption de NO_2 est éliminé en faisant passer un courant d'air continu à travers la couche de catalyseur lorsqu'on arrête l'appareil. Les expériences dans leur ensemble ne comportaient aucun risque lors de la mise à l'arrêt de l'appareil, même quand il ne circulait pas de gaz. Par la suite, on a utilisé dans la pratique plusieurs sortes de silicagel, qui se sont révélées d'une efficacité par unité de masse analogue à celle du charbon actif.

3. Une élévation de la température influe peu sur la vitesse d'oxydation catalytique de l'oxyde azotique. L'augmentation avec la température de la constante de la vitesse de réaction à la surface du catalyseur est compensée par l'effet de température qui agit en sens inverse sur la constante d'adsorption de l'oxyde azotique. Il est cependant nécessaire de refroidir le gaz afin que la vapeur d'eau puisse être séparée par condensation. C'est pourquoi la température du gaz à l'entrée dépend de la température de l'eau de refroidissement; si celle-ci est de 20 °C, et si la chute de température entre le gaz et l'eau à la sortie de l'échangeur thermique à contre-courant est de 10 °C, la température du gaz à la sortie du condensateur vaudra 30 °C. Une réfrigération ultérieure ne serait pas économiquement rentable.

4. La quatrième variable est le point de rosée que doit avoir le gaz à l'entrée. Il importe de retirer la vapeur d'eau à une température inférieure à celle de la condensation naturelle. Pour un point de rosée de 0 °C, la vitesse de réaction est deux fois moindre que si l'on emploie de l'air sec. On a choisi arbitrairement une diminution de l'humidité jusqu'à un point de rosée égal à 30 °C. Ce point de rosée s'obtient en utilisant de l'oxyde d'aluminium activé comme adsorbant. Il conviendrait de calculer la valeur optimale du point de rosée à partir des données obtenues dans un adsorbeur à oxyde d'aluminium activé, si l'on dispose d'un tel appareil.

5. Le cinquième problème consiste à déterminer comment réaliser le contrôle de température auquel on doit procéder dans le réacteur si celui-ci utilise un échangeur thermique monté dans sa base. Pour transformer complètement le gaz introduit dans le réacteur, il faut une élévation de température d'environ 28 °C. Comme la vitesse de réaction dépend peu de la température, on n'a pas intérêt à installer un échangeur thermique dans la base du réacteur. Il n'y a donc pas besoin d'un contrôle intérieur de la température, et la réaction évolue adiabatiquement.

6. La sixième variable est la valeur exigée pour la recirculation. Dans la mesure où le degré de transformation atteint 98 %, il est clair qu'une recirculation est très peu souhaitable.

7. Le septième problème est celui du choix de la pression à la sortie du réacteur. Quand la pression double, la masse de catalyseur diminue presque de moitié. Toutefois, un gaz aussi dilué ne contient que 1,5 % de NO pour une charge quo-

tidienne de 50 t d'oxyde azotique, et sa compression fait dépenser une quantité excessive d'énergie mécanique. Si l'on se fie à l'expérience de la production, il est souhaitable de travailler sous la pression atmosphérique.

Le processus de compression serait rentable si l'on utilisait l'énergie dépensée lors de la détente. L'effet énergétique associé à une détente et une compression alternatives est trop faible pour que le processus soit économiquement viable. Aussi choisit-on pour le gaz sortant du réacteur un niveau de pression suffisant, afin qu'il puisse passer avec la vitesse voulue à travers le système d'adsorption et de régénération qui fait suite au réacteur. C'est précisément cette restriction qui est apparue en fin de compte comme le défaut principal du « Wisconsin process » par rapport au procédé de synthèse de l'ammoniac à haute pression.

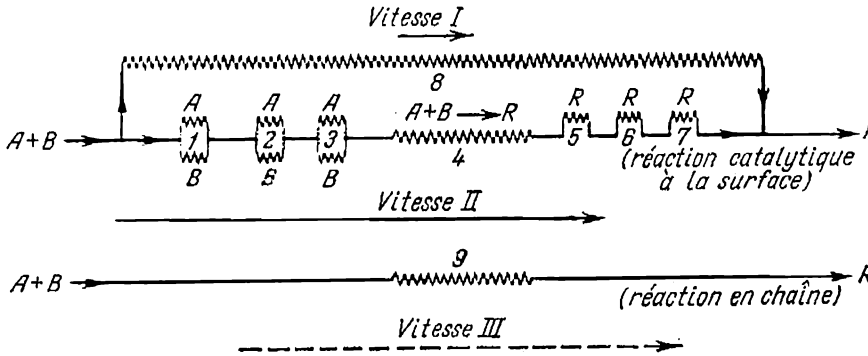


Fig. VI-13. Résistances engendrées par une réaction gazeuse catalytique du type $A + B \rightarrow R$:

I — réaction homogène (on peut négliger la vitesse; on utilise un bon catalyseur); II — réaction gazeuse catalysée en phase solide; III — réaction en chaîne homogène; des radicaux libres se forment à la surface du catalyseur; 1 — résistance de diffusion de la pellicule pour A et B (minimale pour une vitesse massique élevée); 2 — résistance de diffusion dans les granules pour A et B (minimale pour des granules à pores petits); 3 — résistance à l'adsorption de A et B (faible pour de bons catalyseurs); 4 — résistance des surfaces à la réaction $A + B \rightarrow R$; 5 — résistance à la désorption de R (importante en cas d'empoisonnement du catalyseur); 6 — résistance de diffusion dans les granules pour R (minimale pour des granules à pores petits); 7 — résistance de diffusion de la pellicule pour R (minimale pour une vitesse élevée); 8 — réaction homogène (parallèlement à la réaction superficielle); 9 — réaction en chaîne homogène (des radicaux libres constituant une chaîne se forment à la surface du catalyseur)

8. On a pu établir que l'activité du catalyseur reste constante au cours d'une année; dès lors, le coefficient de stockage pour cause de baisse d'activité, qui était envisageable au stade d'étude, n'a plus de raison d'être.

Jusqu'à présent, huit variables importantes ont été déterminées sans faire appel à une description mathématique, par un examen détaillé et l'emploi d'un nombre restreint de données expérimentales. Les autres paramètres, comme on l'a dit plus haut, comprennent quatre variables indépendantes et cinq variables dépendantes.

Données requises. Les renseignements nécessaires à l'optimisation du processus considéré comprennent, outre les données de coût, les données concernant la chute de pression du flux de gaz à travers une couche de catalyseur, les transferts de chaleur et de masse allant du courant gazeux environnant à la surface externe des granules de catalyseur, les transferts de chaleur et de masse dans les pores des granules et le modèle de la réaction à la surface.

Les données de coût comprennent les investissements de capitaux, les impositions, l'amortissement, l'assurance et les dépenses d'exploitation. Ces cinq indices sont chiffrés à 40 % des investissements en un an. Il faut de plus considérer le coût du réacteur, de la soufflerie, de la turbine, du catalyseur, de la vapeur,

du combustible, ainsi que les dépenses entraînées par les pertes en oxyde azotique non transformé.

Résistances et vitesses des processus. La fig. VI-13 donne une image concrète des diverses résistances qui accompagnent les réactions gazeuses dans un appareil à catalyseur solide, ceci pour une réaction générale du type $A + B \rightarrow R$. Les lignes en zigzag indiquent la grandeur des résistances et les flèches, celle de la vitesse du processus. Sur cette figure, la vitesse d'une réaction homogène est donnée comme étant de grandeur négligeable. Dans certaines réactions, le catalyseur sert à former des radicaux libres, et la réaction homogène atteint donc de très grandes vitesses, comme le montre la ligne inférieure de la fig. VI-13. On n'a pas inclus cette dernière vitesse lors de l'examen du processus d'oxydation de l'oxyde azotique.

Chute de pression à travers une couche de catalyseur. La chute de pression à travers une couche est la variable essentielle, du fait de la faible teneur du gaz en NO et en NO_2 et de la concentration extrêmement élevée de l'azote et de l'oxygène que l'on insuffle à travers la couche. De telles conditions nécessitent une dépense considérable en énergie, même pour une faible chute de pression.

La chute de pression ΔP est déterminée par l'équation

$$\Delta P = \frac{\lambda G_G^2 a_V L}{\varepsilon^3 \rho_G g} \text{ kgf/m}^2, \tag{a}$$

où G_G est la vitesse massique du gaz en $\text{kgm}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$; a_V, la surface libre par unité de volume d'une couche de catalyseur en m^2/m^3; L, la hauteur d'une couche de catalyseur en m; ε, la porosité de la couche en m^3/m^3; ρ_G, la densité du gaz en kg/m^3; g, l'accélération de la pesanteur en m/s^2.

Le coefficient de frottement a pour expression

$$\lambda = a\,(\text{Re})_p^b, \tag{b}$$

où les constantes a et b prennent les valeurs suivantes:

$(\text{Re})_p$	a	b
3	5,0	—1,0
3-30	3,0	—0,6
30-1000	0,88	—0,23

Le nombre de Reynolds est donné par la relation

$$(\text{Re})_p = \frac{G_G d_p}{g \mu_G}, \tag{c}$$

où d_p est le diamètre des granules de catalyseur en m et μ_G, la viscosité du gaz en $\text{kg} \cdot \text{s/m}^2$.

Chute de température et de pression entre le gaz environnant et la surface du catalyseur. Pour la réaction précise considérée ici, la chute de température entre le flux de gaz environnant et la surface du catalyseur n'est sensible que pour de faibles vitesses du gaz. Il faut pourtant calculer cette chute dans le cas général, sans quoi des erreurs notables pourraient surgir lors du traitement des données cinétiques, poussant à adopter un modèle de réaction irréaliste et à mal choisir le stade de détermination de la vitesse du processus.

Pour donner un exemple de cause de telles erreurs, on a représenté fig. VI-14 la chute de température entre le courant environnant et la surface du catalyseur dans le processus d'hydrogénation du propylène. Le graphique montre que dans certaines conditions, la chute de température devient égale à 400 °C.

Les erreurs commises en négligeant cette chute sont reportées fig. VI-15 pour des réactions expérimentales correspondant à trois niveaux différents de la température du gaz environnant. La réaction évolue plus vite à la surface que dans le courant principal de gaz; on pourrait donc déterminer correctement la vitesse de réaction en ayant la température de la surface. On voit fig. VI-15

que cette dernière est supérieure de quelques centaines de degrés à la température environnante, du fait que le processus est hautement exothermique.

Les données d'expérience obtenues aux trois niveaux indiqués sont dispersées sur une large plage de températures; de plus, un nombre très faible de réactions tombe au niveau assigné aux températures de surface pour lesquelles on détermine expérimentalement les constantes isothermes nécessaires à l'équation de la vitesse.

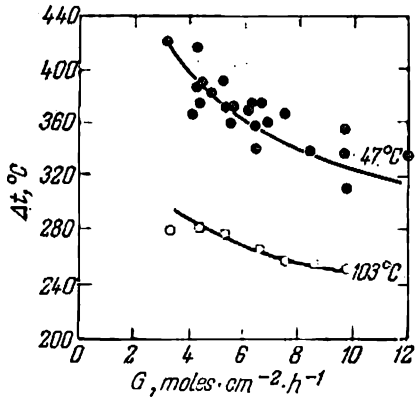


Fig. VI-14. Chute de température entre la surface du catalyseur et le milieu gazeux environnant (hydrogénation du propylène à 1 at)

Les calculs de la pression partielle et de la chute de température entre le milieu environnant et la surface des particules de catalyseur sont excessivement complexes. L'emploi des fig. VI-16 et VI-17 permet de les simplifier. La chute de pression partielle est calculée de la manière suivante:

$$\Delta P_A = \frac{w_r \nu_K}{a_V \Phi K_G}, \qquad \text{(d)}$$

où w_r est la vitesse de la réaction catalytique en kmoles/h de NO transformé par kg de catalyseur; ν_K est la masse du remplissage formé par le catalyseur, en kg/m³; Φ est un facteur de forme.

Le coefficient de transfert de masse K_r, exprimé en kmoles·m⁻²·h⁻¹, est lié au facteur j_d par la relation:

$$j_d = \frac{K_G P_f \cdot \mathrm{Sh}^{2/3} M_m}{G_m}, \qquad \text{(e)}$$

où P_f est la chute de pression dans la pellicule gazeuse; $\mathrm{Sh} = \mu_G g/\rho_G D_m$, le nombre de Schmidt; D_m, le coefficient de diffusion moléculaire; M_m, le poids moléculaire moyen; G_m, la vitesse massique du gaz en kmoles·m⁻²·h⁻¹.

Le facteur j_d dépend du nombre de Reynolds $\mathrm{Re} = G_G/a_V \Phi \mu_G g$ de la façon suivante:

pour $\mathrm{Re} < 50$,

$$j_d = 0{,}84\,(\mathrm{Re})^{-0{,}51}; \qquad \text{(f)}$$

pour $\mathrm{Re} > 50$,

$$j_d = 0{,}57\,(\mathrm{Re})^{-0{,}41}. \qquad \text{(g)}$$

L'équation de la vitesse de transfert de masse pour le composant A s'écrit:

$$q_{mA} = K_{rA} a_m \Phi\,(P_A - P_{Ai}). \qquad \text{(h)}$$

L'équation correspondante relative à la pression partielle dans la pellicule a pour expression

$$\Delta P_A = \left(\frac{q_{mA} \cdot \nu_K}{a_m G_m}\right)(j_d)^{-1} P_{fA} \left(\frac{\mu_G g}{\rho_G D_{mA}}\right)^{2/3}, \qquad \text{(i)}$$

où l'espace libre par unité de masse et par unité de volume est

$$a_m \nu_K = \frac{6\,(1-\varepsilon)}{S d_p} = a_V; \qquad \text{(j)}$$

S est ici la sphéricité des granules.

Il ressort de la fig. VI-18 que dans la détermination de la chute de température, les variables les plus importantes sont le nombre de Reynolds et la quantité de chaleur Q:

$$Q = \frac{q_{mA}\Delta H_A}{a_m \Phi c_p G_m}, \tag{k}$$

où ΔH_A est l'effet calorifique de la réaction par rapport au composant A et c_p, la capacité calorifique à pression constante.

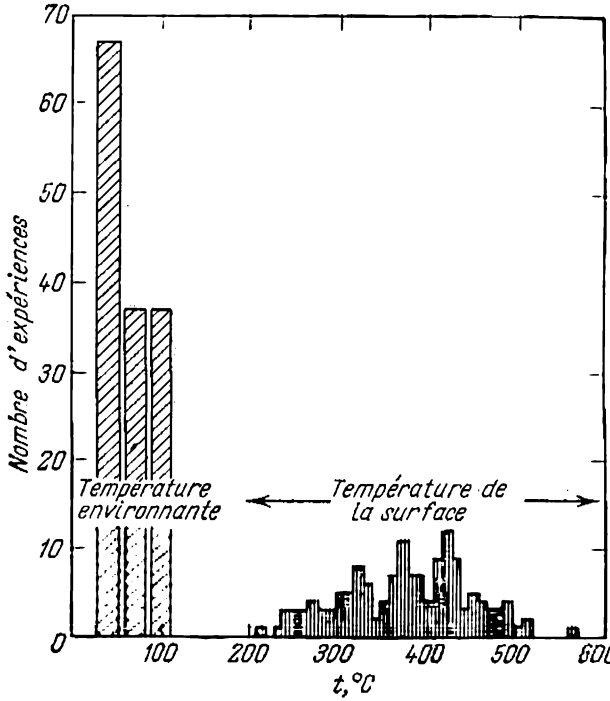


Fig. VI-15. Nombre d'expériences effectuées à des niveaux de température donnés (hydrogénation catalytique du propylène)

Il convient de noter que pour les gaz, le nombre de Prandtl, Pr, influe relativement peu sur la chute de température.

La grandeur de la chute de pression partielle est déterminée au moyen du nombre Re et du facteur de la vitesse de réaction, qui vaut

$$R_r = w_r / a_m \Phi G_m. \tag{l}$$

Quand on établit expérimentalement le modèle de réaction, il est bon de garder autant que possible des chutes de température et de pression partielle qui soient basses (on admet alors une légère indétermination sur les conditions à la surface externe du catalyseur). Cette situation est obtenue pour une grande vitesse massique du gaz. La méthode d'évaluation de la chute de pression partielle résulte de la fig. VI-16. On effectue la détermination par les étapes suivantes: abscisse, nombre Re — paramètre numérique, nombre Sc; paramètre Y_f, facteur de pression — paramètre R_r, facteur de la vitesse de réaction — ordonnée, échelle pour obtenir ΔP_t. On obtient fig. VI-20 la chute de température correspon-

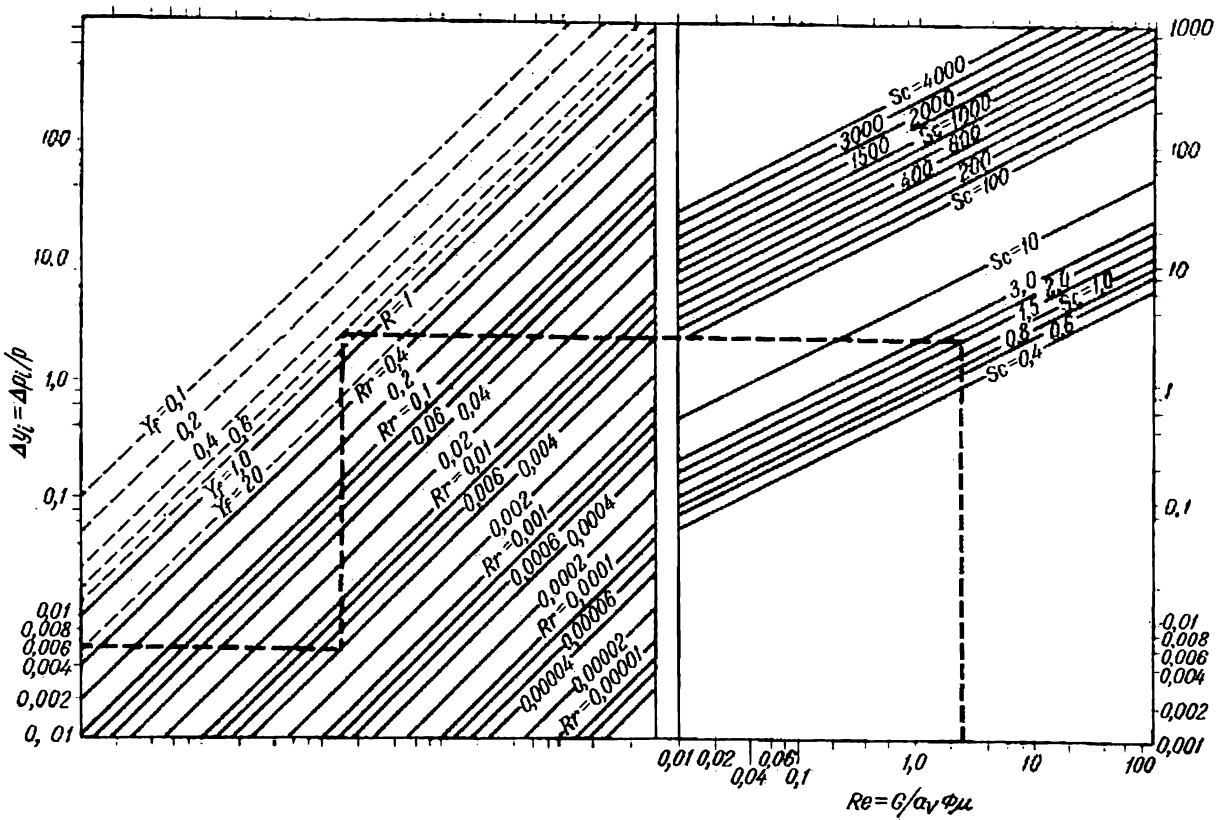


Fig. VI-16. Détermination du gradient de pression partielle entre le flux de gaz et la surface externe des particules de catalyseur

dante par les étapes suivantes : nombre de Reynolds donné — paramètre, nombre Pr — paramètre, quantité de chaleur Q — abscisse supérieure, chute de température correspondante Δt_l.

Facteur d'efficacité. Dans les publications, le coefficient d'efficacité E du catalyseur est souvent déterminé d'après le diagramme de Tillet, que reproduit la fig. VI-18. En régime I, où la résistance à la diffusion interne est peu importante, le facteur d'efficacité approche de l'unité. En régime III, la vitesse dépend de la diffusion interne. Si l'on veut faire des expérimentations, il est souhaitable de travailler en régime I lorsqu'on établit le modèle de réacteur.

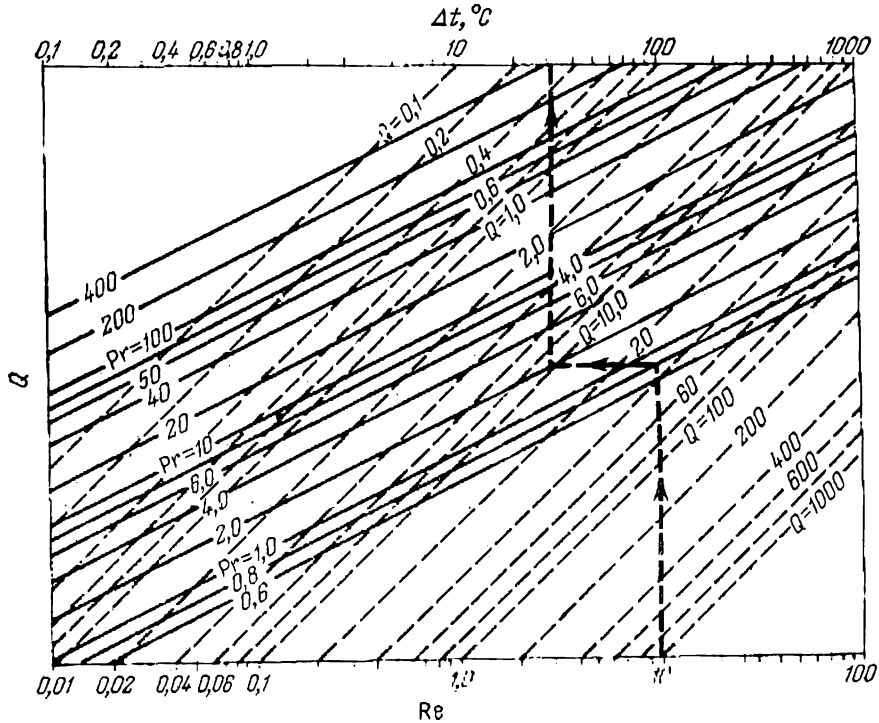


Fig. VI-17. Détermination de la chute de température entre le flux de gaz et la surface externe des particules de catalyseur

D'un point de vue qualitatif, le diagramme de Tillet est utile pour analyser les conditions d'emploi de granules de dimensions et de porosités différentes. Toutefois, ce diagramme est fondé sur l'hypothèse que l'absorption du gaz réagissant par la surface du catalyseur est faible, ce qui ne répond pas en fait à la réalité. Le facteur d'efficacité avec prise en compte de l'effet d'absorption est représenté fig. VI-19 pour l'oxydation catalytique de l'oxyde azotique. On remarque sur ce diagramme que le facteur d'efficacité est proche de un pour les petites particules et décroît graduellement quand le diamètre des granules augmente. On voit bien là l'influence du degré de transformation sur le facteur d'efficacité, qui prend sa plus petite valeur à l'entrée du gaz et tend vers l'unité à la sortie.

Etablissement du modèle de réaction. En établissant par l'expérience le modèle de réaction, il est indispensable de prendre les précautions suivantes :

1) maintenir pratiquement constante l'activité du catalyseur ;

2) utiliser des particules de catalyseur à facteur d'efficacité élevé, c'est-à-dire hautement poreux et de petites dimensions, afin de limiter l'indétermination dans le traitement des données lorsque des gradients de température et de concentrations élevés existent entre les granules;

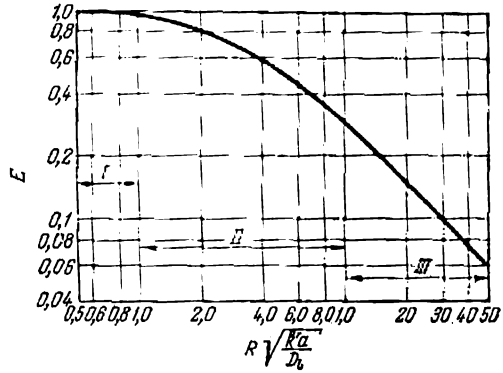


Fig. VI-18. Variation du facteur d'efficacité en fonction du module des granules de catalyseur:

I — régime de faible résistance de diffusion; II — régime intermédiaire; III — régime limité par la diffusion interne; R — rayon des granules; k' — constante de vitesse de la réaction; D_L — coefficient effectif de diffusion pour les granules; a — surface libre par unité de volume des granules

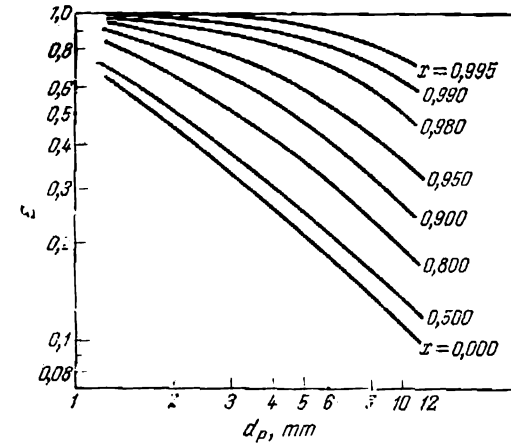


Fig. VI-19. Variation du facteur d'efficacité en fonction des dimensions des particules de catalyseur et du degré de transformation dans l'oxydation de NO

3) faire en sorte que la résistance au transfert de chaleur et de masse de la couche de gaz environnante à la surface d'une granule soit peu importante. Cette condition est remplie pour des vitesses massiques élevées du gaz passant à travers la couche de catalyseur;

4) créer un modèle de type piston (modèle de déplacement idéal) dans les conditions du courant permanent. Tout écart à ce modèle introduit des indéterminations quant au modèle des courants à l'intérieur de la couche;

5) travailler avec de petites chutes de pression à la surface du catalyseur.

Influence du mélange longitudinal. Dans les conditions d'un modèle de déplacement idéal (courant de type piston), la vitesse de la réaction d'oxydation catalytique de l'oxyde azotique est donnée sous la forme suivante, dans laquelle les pressions partielles sont prises à la surface externe du catalyseur:

$$w_r = \frac{G'_m\,dx}{dV_r} = \frac{P^2_{NO}P_{O_2}}{a + bP_{NO} + cP_{NO_2} + gP_{H_2O}}, \qquad \text{(m)}$$

où G'_m est la vitesse d'amenée de l'alimentation en kmoles/h; x, le degré de transformation; V_r, le volume du réacteur.

Dans le cas d'un courant de type piston en régime permanent, on peut déterminer la vitesse de réaction sur la fig. VI-20 par la pente de la tangente à la courbe du degré de transformation.

Quand il y a mélange idéal, il n'est évidemment pas possible d'exprimer la vitesse de réaction par la pente de la courbe en x; mais on peut la calculer grâce à la relation

$$w_r = G'_m \frac{\Delta x}{\Delta V_r}.$$

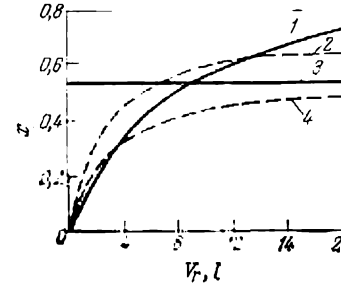


Fig. VI-20. Degré de transformation dans un réacteur à écoulement pour divers modèles de courants et différentes hauteurs de couche:

1 — déplacement idéal; 2 — mélange incomplet ($L = 0{,}18$); 3 — mélange idéal ($L = 1/l = 0{,}354$); 4 — modèle en canal ($L = 0{,}483$)

Pour des conditions intermédiaires entre le courant de type piston (déplacement idéal) et le mélange idéal, le modèle de courant devient indéterminé et la vitesse de réaction correspondante est inconnue en tous les points. On peut alors calculer en première approximation cette vitesse en interpolant entre les valeurs extrêmes du modèle de type piston (V_{rd}) et du modèle de mélange idéal (V_{rm}), le volume V_r étant fourni par la relation linéaire

$$V_r = V_{rd} + eL(V_{rm} - V_{rd}). \qquad \text{(n)}$$

De façon plus précise, le modèle peut être calculé comme un modèle combiné (cf. p. 125), dont on doit vérifier s'il est bien adapté en traçant les courbes du temps de séjour après avoir exercé une perturbation en échelon ou en impulsion.

Données de coût. Comme on l'a dit, le coût de l'installation (investissements en capital, impositions, amortissement, assurance du personnel) peut être évalué approximativement à 40 % des dépenses totales en capital sur un an. Le coût du réacteur c_R dépend de ses dimensions, de son diamètre et de l'épaisseur des couvercles; celui de la soufflerie, c_S, dépend de la chute de pression à travers le réacteur et de la pression à sa sortie; les dépenses à la compression du gaz, c_G, sont fonction de la chute de pression à travers le réacteur et de la puissance consommée dans une compression adiabatique (puissance dépensée par le compresseur). Le prix de la vapeur, c_V, s'exprime en unités de puissance consommée et dépend de la chute de pression à travers une couche de catalyseur et de la pression du gaz sortant du réacteur; le prix de l'oxyde azotique qui n'a pas réagi est égal à c_N et le coût du catalyseur est c_K.

Le coût total de l'installation s'obtient en additionnant l'ensemble des composantes précédentes:

$$y = c_R + c_S + c_G + c_V + c_N + c_K.$$

Le problème de l'optimisation consiste à minimiser cette fonction par rapport à toutes les variables indépendentes.

Résultats des calculs sur machine. La complexité de la fonction à optimiser contraint de se servir d'un calculateur numérique. Les résultats préliminaires

ont été obtenus pour des conditions idéales, en supposant que le facteur d'efficacité est égal à un et sans prendre en compte la chute de pression à travers une couche de catalyseur ni le gradient de pression et de température entre le flux environnant et la surface extérieure des granules de catalyseur.

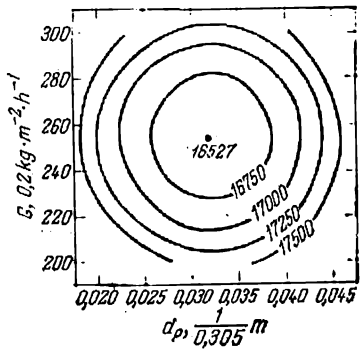


Fig. VI-21. Vitesse massique du gaz et lignes de coût à proximité du point optimal (x = const = 0,9855, nombre de couches de catalyseur n = 8)

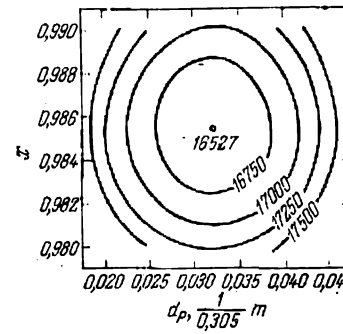


Fig. VI-22. Degré de transformation et lignes de coût à proximité du point optimal (G = 1240 kg·m^{-2}·h^{-1}, n = 8)

Les calculs étaient ensuite faits en incluant toutes les variables et en minimisant y par la méthode de la plus grande pente. Le programme des calculs est

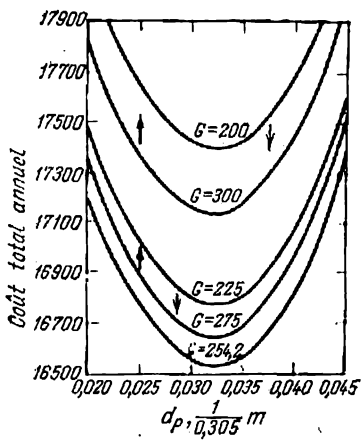


Fig. VI-23. Coût total annuel de l'installation à proximité du point optimal (G = const ; x = 0,9855 ; n = 8)

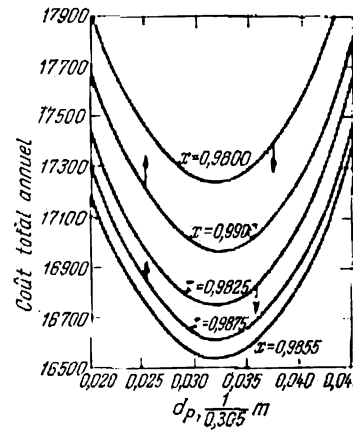


Fig. VI-24. Coût total annuel (x = const ; G = 1240 kg·m^{-2}·h^{-1} ; n = 8)

décrit par Tchou et Hougen [10]. Les résultats sont présentés dans les fig. VI-21 à VI-27.

La fig. VI-21 donne les lignes d'égal coût, portées sur un diagramme vitesse massique — diamètre des granules pour un degré de transformation constant. Le coût minimal atteint 16 527 roubles pour une vitesse massique G = 1240 kg·m^{-1} et des particules de dimension d_p = 9 mm. La fig. VI-22 représente la variation du coût et du degré de transformation avec les dimensions des particu-

les de catalyseur. Des résultats analogues sont obtenus sur les fig. VI-25 et VI-26, dans lesquelles est porté le coût total en fonction de la dimension d_p des particules pour différentes valeurs de G. Remarquons que si par la suite on effectue une optimisation, on obtiendra une série de valeurs minimales pour $G = 1240$ $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Le coût élevé associé aux vitesses massiques faibles trouve sa cause dans l'accroissement de la résistance du transfert de chaleur et de masse.

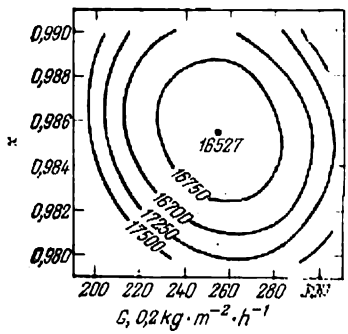


Fig. VI-25. Degré de transformation en fonction de la vitesse massique du gaz et de la ligne de coût à proximité du point optimal (d_p = const $\approx$ 9mm, $n = 8$)

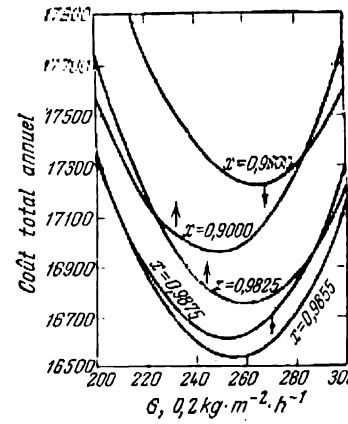


Fig. VI-26. Variation du coût total annuel de l'installation en fonction de la vitesse massique du gaz et du degré de transformation (d_p = 9 mm, n=8)

Les fig. VI-21 à VI-27 donnent aussi la combinaison des autres variables lorsqu'on minimise par rapport au degré de transformation, aux dimensions des particules de catalyseur et à la vitesse massique. Si le catalyseur coûte 10 fois plus, les conditions optimales sont obtenues en utilisant des particules de petites dimensions et des couches de catalyseur de faible hauteur. En portant sur un graphique la courbe de variation du prix total avec le nombre de couches (d'étages), on constate que le coût minimal du réacteur correspond à huit couches (fig. VI-27).

Résultats de l'optimisation. En définitive, on a déterminé les conditions optimales suivantes: 1) composition de l'alimentation à l'entrée: 1,5 % ; 2) catalyseur: charbon actif; 3) température du gaz à l'entrée: 30 °C; 4) point de rosée du gaz à l'entrée: 30 °C; 5) régime de travail: adiabatique, puisqu'il faut installer des échangeurs thermiques dans les couches; 6) pas de recirculation du gaz; 7) pression de surcharge du gaz à la sortie du réacteur: 0,1 at; 8) baisse d'activité du catalyseur: de peu d'importance; 9) vitesse massique du gaz à l'entrée: 1240 $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; 10) diamètre des particules: 0,9 cm; 11) épaisseur d'une couche: 78 cm; 12) diamètre du réacteur: 3,9 m; 13) nombre d'étages: 8; 14) degré de transformation total: 98,6 %; 15) charge en catalyseur: 37,8 kg; 16) chute de pression: 4,5 mm de colonne d'eau; 17) hauteur totale du réacteur: 15 m. La mise en place de huit étages dans un réacteur de

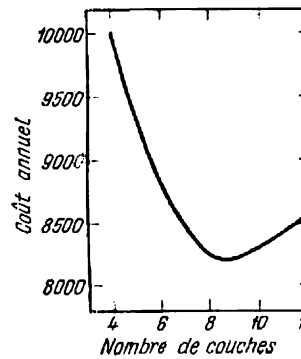


Fig. VI-27. Coût annuel du réacteur en fonction du nombre de couches de catalyseur (x = 0,9855; G = 1240 kg × × $m^{-2} \cdot h^{-1}$, $d_p \approx 9$ mm)

3,9 m de diamètre et de 15 m de hauteur totale conduit à une construction qui satisfait aux exigences techniques. Il est à noter que ce réacteur, d'un fonctionnement économique, ne demande qu'une faible chute de pression dans la couche de catalyseur (en tout 4,5 mm de colonne d'eau) ; en effet, la teneur en NO dans le courant gazeux est peu élevée.

Choix du cycle optimal de fonctionnement d'un réacteur à action périodique pour les processus à évolution lente. Voyons comment choisir le cycle de travail d'un réacteur à action périodique pour que la quantité de produit recueillie par unité de temps soit maximale. Nous diviserons le cycle complet de fonctionnement du réacteur en deux cycles : le premier consiste à préparer l'appareil à l'opération, à charger les matières premières, à amener leurs paramètres aux conditions requises pour le déroulement de la réaction et à décharger le produit fini de l'appareil ; le second est la réalisation de la réaction elle-même.

La durée des premier et second cycles est déterminée par la nature du processus chimique considéré. Dans certains cas, la durée du pro-

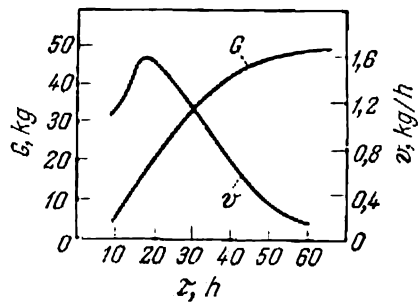


Fig. VI-28. Variation de la sortie de produit et de sa vitesse de formation en fonction de la durée de la réaction

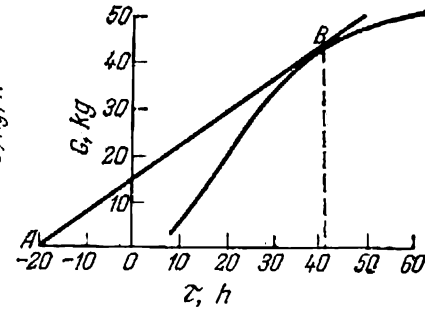


Fig. VI-29. Variation de la sortie de produit en fonction du temps

cessus chimique proprement dit peut être si longue qu'il faut déterminer un temps d'arrêt de l'opération afin de ne pas sortir du domaine optimal d'exploitation de l'appareil. Ainsi, pour un processus de fermentation, par exemple, la durée de l'interaction est considérable en comparaison du premier cycle, et les délais d'accomplissement de l'opération sont mal délimités.

La fig. VI-28 représente une réaction de ce genre [11] ; on y porte sur l'axe des abscisses la durée τ de la réaction et sur l'axe des ordonnées la sortie de produit G, à gauche, et à droite, la dérivée première de cette courbe, qui montre la variation de la vitesse et la formation du produit v. Les courbes figurées n'indiquent pas clairement quand est atteint le maximum du rendement ou le minimum du coût. Toutefois, il apparaît que le maximum de la vitesse de formation du produit est obtenu peu après le commencement de la réaction.

Ainsi, la vitesse de formation du produit, à un certain stade du processus, diminue jusqu'à un point qui correspond au maximum

de la quantité de produit recueillie par unité de temps dans l'unité de volume de l'appareil ; ce produit s'obtient en arrêtant l'opération et en réinsérant l'appareil dans le cycle. L'optimum, au point considéré, donne dans cet appareil le maximum de produit recueilli, au prix d'une élévation du coût de l'installation. On peut trouver cet optimum par les trois méthodes suivantes.

Méthode 1. On construit la courbe de sortie de produit en fonction du temps (fig. VI-29) ; on reporte sur le demi-axe des abscisses négatives la durée du premier cycle (point A) ; on trace à partir du point A la tangente à la courbe de sortie jusqu'à son intersection avec celle-ci (point B). Le point obtenu donne sur l'axe des abscisses la durée du second cycle (durée de la réaction, égale à 41 h), et sur l'axe des ordonnées la sortie de produit (43,5 kg).

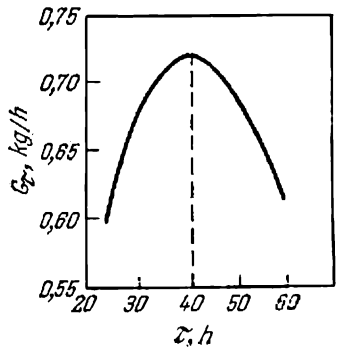


Fig. VI-30. Variation de la sortie de produit par unité de temps en fonction de la durée de la réaction

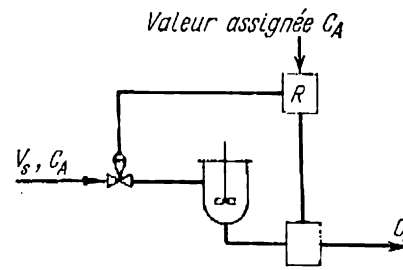


Fig. VI-31. Action sur la consommation en réactifs à l'entrée dans le réacteur :

R — régulateur ; K — instrument de mesure de la concentration

Cette méthode est la plus simple et fournit rapidement la solution, mais elle présente ce défaut qu'il est parfois assez difficile de déterminer le point de tangence pour certaines courbes de sortie de produit.

Méthode 2. Désignons par G la quantité de produit au point de la courbe de productivité qui correspond à la durée τ de l'expérience. La durée du premier cycle étant τ_1, la durée totale de l'opération jusqu'à ce qu'on ait atteint le point en question sera $(\tau + \tau_1)$. La quantité de produit obtenue en l'unité de temps est alors $G_\tau = G/(\tau + \tau_1)$. En prenant sur la courbe de sortie de produit donnée les valeurs de G et τ, on construit une nouvelle courbe avec pour coordonnées G_τ et la durée de la réaction (fig. VI-30). Le maximum de cette courbe donne la valeur admissible de la durée permettant de recueillir le maximum de produit dans l'unité de temps (41 h).

Méthode 3. Une résolution analytique est possible si l'on représente la courbe de sortie de produit par une équation, en général

cubique ou carrée (le plus souvent pour la partie supérieure de la courbe). Si l'équation est du second degré, on aura :

$$G = B_0 + B_1\tau + B_2\tau^2.$$

En résolvant le système formé par cette équation et l'équation $G_\tau = G/(\tau + \tau_1)$ et en annulant $dG_\tau/d\tau$, on trouve le temps nécessaire pour obtenir la productivité maximale :

$$\tau = -\tau_1 \pm \sqrt{\frac{B_0 - B_1\tau_1 + B_2\tau_1^2}{B_2}}.$$

Ainsi, pour le cas représenté fig. VI-29, on peut représenter la partie supérieure de la courbe par l'équation

$$G = -17{,}9 + 2{,}295\tau - 0{,}0195\tau^2;$$

le temps d'obtention de la productivité maximale est alors $\tau = 40{,}6$ h.

4. Commande des réacteurs

La commande d'un réacteur de type donné fait généralement appel aux procédés suivants : a) action sur la consommation en réactifs ; b) action sur la proportion des consommations en réactifs ; c) action sur la température de l'agent transmetteur de chaleur ; d) action sur le débit de l'agent transmetteur de chaleur.

Action sur la consommation en réactifs à l'entrée dans le réacteur. Ce schéma (fig. VI-31) repose sur l'application du principe du système de contrôle en chaîne ouverte (cf. p. 46). Ce schéma de contrôle

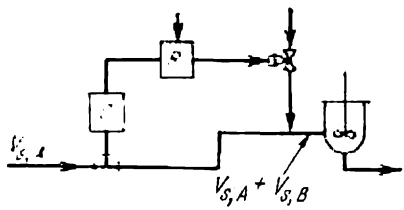


Fig. VI-32. Mesure du courant principal et application de l'action de régulation au courant à contrôler :
C — instrument de mesure de la consommation ; R — régulateur

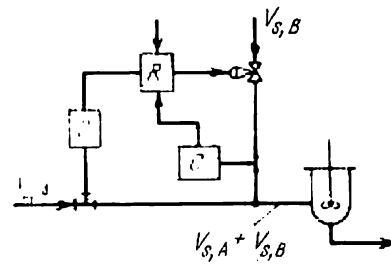


Fig. VI-33. Mesure des deux courants avec action en retour :
C — instruments de mesure des consommations ; R — régulateur

a l'avantage de la simplicité ; toutefois, on ne peut l'utiliser que pour des degrés de transformation relativement petits. Pour un degré de transformation élevé, à une variation comparativement faible de x correspondent de grandes variations des quantités de réactifs fournis, puisque le degré de transformation s'amortit exponentiellement. C'est pourquoi le schéma le plus répandu de commande d'un réacteur est celui que nous allons décrire ci-dessous.

Action sur la proportion des consommations en réactifs. On réalise alors indirectement le contrôle de la proportion en mesurant le courant principal et en appliquant l'action de régulation au flux à contrôler.

La fig. VI-32 représente une commande à l'aide d'un schéma en chaîne ouverte. On se sert de la mesure du courant principal A pour commander le courant B. La fig. VI-33 montre un schéma de commande à l'aide d'un système de contrôle en chaîne fermée. Selon ce schéma, les deux courants sont mesurés, et un régulateur fixe le degré d'ouverture de la soupape conformément à la proportion

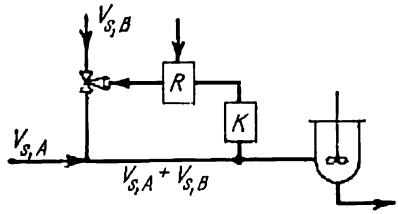


Fig. VI-34. Schéma de contrôle direct de la proportion des consommations en réactifs:

R — régulateur; K — instrument de mesure de la concentration

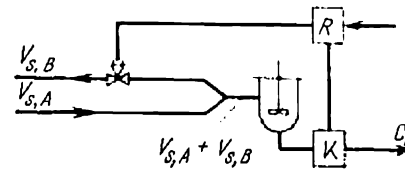


Fig. VI-35. Schéma de commande suivant la proportion des consommations en réactifs avec mesure de la concentration du produit sortant :

R — régulateur; K — instrument de mesure de la concentration

qui a été calculée. Bien qu'on y emploie le principe de l'action en retour, ce schéma donne un contrôle indirect de la proportion $V_{s,B}/V_{s,A}$, puisque la valeur du courant $V_{s,B}$ n'est pas mesurée après qu'il ait rejoint le courant principal.

La fig. VI-34 représente un schéma de contrôle direct de la proportion des consommations en réactifs. Suivant ce schéma, on mesure la composition du courant $V_s = V_{s,A} + V_{s,B}$. L'instrument K mesure la concentration dans le courant de A ou de B ou des deux composants. Le signal de mesure en provenance de K parvient au régulateur, lequel commande la soupape située sur la ligne du courant à réguler. Ainsi, à l'aide du courant $V_{s,B}$, on effectue le contrôle des concentrations c_A et c_B dans le courant qui est évacué. C'est là un mode direct de régulation de la composition avec emploi d'une liaison en retour, ce qui est en principe préférable.

La fig. VI-35 représente un schéma de commande suivant la proportion des réactifs avec mesure de la concentration c_R du produit sortant.

Actions sur le débit de l'agent transmetteur de chaleur et la température. Nous examinerons ces actions sur des exemples de contrôle des réacteurs catalytiques. Les schémas de régulation découlent directement de l'organisation du processus chimique lui-même. Ainsi, le contrôle de la température et du degré de transformation

dans les réacteurs adiabatiques peut s'effectuer suivant l'un des trois schémas suivants : 1) en introduisant des échangeurs thermiques intermédiaires entre les couches de catalyseur ; 2) en ajoutant du réactif froid entre les couches ; 3) en ajoutant du gaz inerte froid entre les couches.

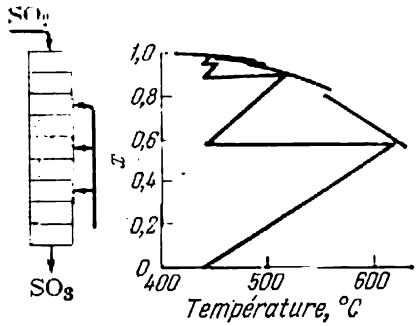


Fig. VI-36. Contrôle de la température dans un réacteur adiabatique où sont mis en place des échangeurs thermiques intermédiaires

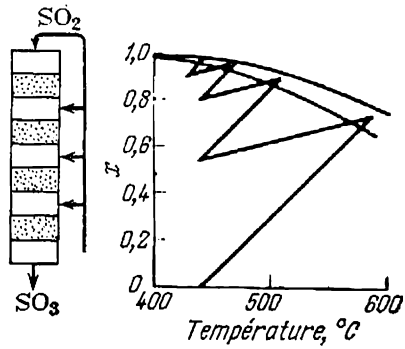


Fig. VI-37. Contrôle de la température dans un réacteur adiabatique par introduction de mélange réagissant initial entre les couches

Considérons la réaction exothermique réversible d'oxydation de SO_2 en SO_3 et portons sur des graphiques en coordonnées : degré de transformation x — température t (cf. fig. VI-37, 38), les courbes correspondant au degré de transformation à l'équilibre ; nous obtiendrons des segments de droite qui représentent la relation entre le degré de transformation et la température pour un réacteur adiabatique (cf. p. 356).

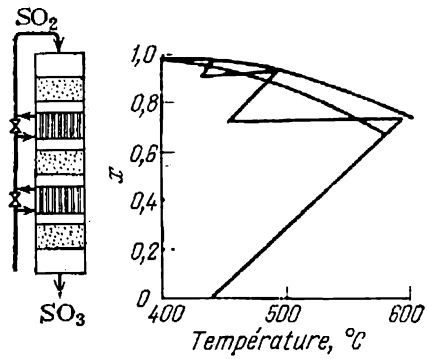


Fig. VI-38. Contrôle de la température dans un réacteur adiabatique par introduction de gaz froid inerte entre les couches

L'introduction d'échangeurs de chaleur intermédiaires entre les couches de catalyseur est illustrée par la fig. VI-36, dans laquelle les segments de droite horizontaux caractérisent le fonctionnement des échangeurs, et les obliques, la variation du degré de transformation suivant les échelons.

Le degré de transformation final x et le nombre de couches n étant donnés, on peut de diverses manières déterminer les variations du degré de transformation et la température entre les différentes couches de catalyseur [8]. La répartition la plus avantageuse de la

température et du degré de transformation selon les couches doit répondre à la condition

$$V_K = \sum V_i = \min,$$

où V_K est le volume total de catalyseur dans l'appareil et V_i, le volume de catalyseur dans la $i^{ème}$ couche.

On peut faire varier arbitrairement la température initiale t_{i0} du gaz entrant dans une couche de catalyseur et le degré de transformation final x_{iK} dans cette couche. D'après la condition de minimum,

$$\delta V_K = \frac{\partial V_1}{\partial x_{1K}} \delta x_{1K} + \frac{\partial V_1}{\partial t_{10}} \delta t_{10} + \frac{\partial V_2}{\partial x_{1K}} \delta x_{1K} + \frac{\partial V_2}{\partial x_{2K}} \delta x_{2K} +$$
$$+ \frac{\partial V_2}{\partial t_{20}} \delta t_{20} + \frac{\partial V_3}{\partial x_{2K}} \delta x_{2K} + \frac{\partial V_3}{\partial x_{3K}} \delta x_{3K} + \frac{\partial V_3}{\partial t_{30}} \delta t_{30} + \ldots$$
$$\ldots + \frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_{n-1,\,K}} \delta x_{n-1,\,K} + \frac{\partial V_n}{\partial x_{n-1,\,K}} \delta x_{n-1,\,K} = 0, \qquad \text{(VI,60)}$$

d'où

$$\frac{\partial V_1}{\partial x_{1K}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{1K}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{2K}} = \ldots = \frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_{n-1,\,K}} + \frac{\partial V_n}{\partial x_{n-1,\,K}} = 0, \qquad \text{(VI,61)}$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial t_{10}} = \frac{\partial V_2}{\partial t_{20}} = \ldots = \frac{\partial V_n}{\partial t_{10}} = 0. \qquad \text{(VI,62)}$$

Le nombre d'équations, égal à $2n - 1$, définit $2n - 1$ quantités : les $(n - 1)$ grandeurs x_{iK} et les n grandeurs t_{i0}. La température t_{iK} à l'issue d'une couche de catalyseur se calcule suivant l'équation

$$t_{iK} - t_{i0} = T_a (x_{iK} - x_{i0}), \qquad \text{(VI,63)}$$

où T_a est l'accroissement maximal de la température du gaz, correspondant à une variation de 0 à 1 du degré de transformation en conditions adiabatiques.

Le volume du catalyseur dans chaque couche est déterminé par l'équation

$$V_i = V_s \tau_i = V_s \int_{x_{i-1,\,K}}^{x_{iK}} \frac{\partial \tau}{\partial x} dx, \qquad \text{(VI,64)}$$

où τ_i est un temps de contact conventionnel.

On peut aussi utiliser les relations précédentes pour résoudre les problèmes de choix du régime optimal des appareils à contact existants. Quand on conçoit de nouveaux appareils, on se donne le degré de transformation final et l'on trouve la répartition optimale du catalyseur ; quand il s'agit d'appareils déjà en fonction, on calcule les constantes de vitesse de la réaction d'après les valeurs réelles du degré de transformation et des températures et d'après la quantité de catalyseur chargé, puis on cherche le régime correspondant au degré de transformation final le plus élevé. Dans ce cas, il n'est

possible de modifier que les températures initiales du gaz à l'avant des couches de catalyseur. Par suite, la condition que le degré de transformation final soit maximal est définie par les équations

$$\frac{\partial x_{n\text{K}}}{\partial t_{i0}} = 0, \qquad \text{(VI,65)}$$

où $i = 1, 2, \ldots, n$.

On peut résoudre de façon analogue les problèmes de recherche du régime optimal pour autres schémas technologiques. Par exemple, le contrôle de température à l'avant des couches de catalyseur s'effectue, comme on l'a dit plus haut, en ajoutant du mélange réagissant initial (fig. VI-37). Dans ce cas, à la différence du problème précédent, le degré de transformation à l'avant de la couche de catalyseur diminue après qu'on ait ajouté du mélange frais, tandis que le volume de gaz passant à travers la couche augmente. Sur le diagramme en $t - x$, les lignes qui figurent le refroidissement du gaz entre les couches de catalyseur seront des obliques.

De même que lorsqu'on travaille avec des échangeurs thermiques intermédiaires, le choix du régime s'effectue en faisant varier les températures initiales du gaz et les degrés de transformation finaux. Toutefois, quand la température initiale du gaz à l'avant d'une couche de catalyseur arbitraire varie, la répartition du volume total du gaz entre les couches se modifie. En conséquence, le volume de catalyseur dans chaque couche dépend des températures initiales de toutes les couches, et les équations (VI,62) sont remplacées par les équations

$$\frac{\partial V}{\partial t_{i0}} = 0. \qquad \text{(VI,66)}$$

Quand on introduit du mélange de réaction frais pour refroidir le gaz entre les couches de masse de contact, le gaz froid rajouté réagit en présence des produits de réaction. Comme la vitesse de la réaction diminue quand le degré de transformation augmente, le volume de catalyseur nécessaire est fortement accru en comparaison de la quantité de catalyseur requise par un appareil à échangeur thermique intermédiaire.

Il est plus rationnel d'abaisser la température du gaz entre les couches de catalyseur, au contraire de la méthode précédemment décrite, en introduisant un composant de la réaction pour lequel une transformation complète n'est pas obligatoire. Pour les appareils de contact à acide sulfurique, on utilise à cette fin de l'air froid (fig. VI-38). Par rapport aux cas précédents, on abaisse après chaque addition d'air dans l'appareil la concentration du bioxyde de soufre et l'on fait varier corrélativement les degrés de transformation à l'équilibre et la pente de l'adiabatique déterminant le réchauffage du gaz. Dans ces conditions, les lignes qui représentent sur le diagramme en t et x le processus de refroidissement sont parallèles à l'axe des abscisses, et la pente de l'adiabatique s'accroît de couche en couche. Les courbes d'équilibre et celles des températures optimales

sont décalées vers le haut le long de l'axe des ordonnées au fur et à mesure que croît le numéro de la courbe.

On change les quantités de catalyseur dans les couches en faisant varier les températures initiales du gaz à l'avant de ces couches et les valeurs du degré de transformation à leur extrémité. Les conditions de minimum du volume total de catalyseur entraînent les équations

$$\frac{\partial V_1}{\partial x_{1\mathrm{K}}}+\frac{\partial V_2}{\partial x_{1\mathrm{K}}}=\frac{\partial V_2}{\partial x_{2\mathrm{K}}}+\frac{\partial V_3}{\partial x_{2\mathrm{K}}}=\ldots$$

$$\ldots=\frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_{n-1,\,\mathrm{K}}}+\frac{\partial V_n}{\partial x_{n-1,\,\mathrm{K}}}=0, \qquad \text{(VI,67)}$$

$$\frac{\partial (V_1+\ldots+V_n)}{\partial t_{10}}-\frac{\partial (V_2+\ldots+V_n)}{\partial t_{20}}=\ldots=\frac{\partial V_n}{\partial t_{n0}}=0. \qquad \text{(VI,68)}$$

Celles-ci sont complétées par les équations de détermination de la quantité d'air à ajouter, de la concentration des mélanges réagissants, des degrés de transformation à l'équilibre, du temps de contact et de la température du gaz à l'extrémité de chaque courbe. Dans le calcul du régime optimal pour un appareil de contact à cinq couches avec refroidissement par air, le nombre d'équations est de 31 si l'on se donne les degrés de transformation initial et final, la concentration initiale et le volume initial du gaz. A l'aide de calculateurs numériques, on peut résoudre ces équations rapidement et pour un grand nombre de versions.

Dans les *appareils à échangeur thermique intermédiaire* (AEM) [8], on doit « casser » le processus dans chaque couche pour un degré de transformation déterminé, qui est défini par le chauffage maximal que peut supporter le catalyseur. C'est pourquoi le régime de température d'une telle couche adiabatique est très sensible aux conditions à l'entrée (température, quantité de mélange réagissant, concentration). Par exemple, la sensibilité paramétrique de la température à la sortie de la couche, t_{K}, à la température à l'entrée t_{H} vaut $dt_{\mathrm{K}}/dt_{\mathrm{H}} \approx 4{,}5$ pour le processus d'oxydation du méthanol.

Quand la perturbation qui suit chaque couche « ne s'éteint pas », elle croît progressivement de couche en couche. Afin d'« éteindre » ou d'atténuer notablement la perturbation consécutive à une couche de catalyseur et d'empêcher qu'elle se propage dans l'appareil, il est bon d'effectuer le refroidissement intermédiaire dans des échangeurs munis d'un agent transmetteur de chaleur secondaire ; alors, en prenant l'excédent de surface adéquat, on peut y amortir la perturbation. Dans d'autres cas, il est nécessaire d'appliquer des méthodes spéciales de stabilisation du régime de chaque couche.

Dans les échangeurs thermiques intermédiaires, on peut atténuer la déviation du régime de fonctionnement de toutes les couches, sauf la dernière. Pour que la sensibilité paramétrique de cette dernière couche soit elle aussi petite, il faut que la réaction s'y déroule jusqu'à la fin. Le nombre de couches adiabatiques de catalyseur

nécessaire à un AEM est égal au rapport de la valeur ΔT_a du chauffage adiabatique de la réaction à l'intervalle de température ΔT_h sous lequel le catalyseur travaille. Enfin, par rapport à l'appareil à échangeur interne, l'AEM est de construction plus simple et de montage plus commode ; il possède en général une surface d'échange thermique plus petite et se caractérise par une distribution plus uniforme du mélange réagissant dans le catalyseur.

Ces particularités de l'AEM sont d'une grande importance lorsqu'on construit des appareils de grande puissance. On note avec cela une certaine complication du système de contrôle automatique destiné à stabiliser le régime de travail de chaque couche ; mais elle ne joue pas un rôle essentiel.

Les AEM sont d'un emploi propice à la conduite de réactions exothermiques réversibles, dans lesquelles le degré de transformation à l'équilibre diminue quand la température s'élève. Il est donc possible d'obtenir le degré de transformation à l'équilibre à l'extrémité de chaque couche adiabatique de catalyseur. Les couches ont alors chacune une sensibilité paramétrique très faible. Cette circonstance permet d'une part d'employer un nombre de couches pratiquement indéterminé, et d'autre part, d'utiliser n'importe laquelle des méthodes de refroidissement entre les couches (addition de mélange réagissant froid ou de gaz d'une autre composition initiale dans les échangeurs thermiques) ; elle permet également d'employer dans les échangeurs intermédiaires, comme agent de transfert thermique, le mélange réagissant initial et un agent transmetteur de chaleur secondaire.

Ainsi, l'emploi d'un AEM est le plus indiqué : 1) pour traiter les processus exothermiques réversibles ; 2) si l'on utilise des échangeurs thermiques intermédiaires avec agent transmetteur de chaleur secondaire ; 3) pour réaliser des processus dans lesquels le degré de transformation atteint dans la dernière couche de catalyseur est proche du degré maximal ; 4) pour les appareils de grande puissance.

Dans les *appareils à échangeur thermique interne* (AEI), la chaleur qui se dégage est évacuée en même temps hors de la zone de réaction à travers la surface d'échange thermique. C'est pourquoi les AEI sont assez compacts et de gabarit modeste. Toutefois, pour assurer l'évacuation de chaleur voulue, il faut loger à l'intérieur de la couche de catalyseur une assez grande surface, ce qui entraîne que les AEI sont en général des appareils avec tuyau. Pratiquement, ceci signifie qu'un appareil à contact se compose d'un grand nombre (jusqu'à plusieurs milliers) de petits appareils à tubes fonctionnant en parallèle.

Pour conduire le processus en régime technologique normal, il faut que tous les tubes aient un fonctionnement tout à fait identique. Or, ces tubes, en général, ne sont pas calibrés et n'ont pas strictement le même diamètre ; en outre, il est difficile d'assurer que la charge en catalyseur soit la même dans tous les tubes. Il est clair que ceci aboutira à une répartition inégale du mélange réagissant et que les régimes de travail des tubes différeront jusqu'à un certain point.

Le contrôle du fonctionnement de l'appareil est rendu difficile : le régime de température du catalyseur admet un maximum à l'intérieur de la couche où il se trouve ; de plus, le point le plus « dangereux » du réacteur est précisément le domaine des températures maximales. L'introduction de différents appareils de mesure dans des tubes de faibles dimensions modifie profondément l'état aérodynamique de la couche et son régime de fonctionnement. Par suite, les indications des capteurs différeront elles aussi des valeurs vraies de la température dans les tubes non contrôlés. Le contrôle présente encore une complication supplémentaire dans le fait que lorsque le régime de travail de l'appareil varie, la position du domaine des températures maximales change aussi à l'intérieur de la couche.

Dans un AEI, le paramètre d'évacuation de la chaleur est approximativement constant le long des tubes. Par contre, la vitesse du processus et donc l'intensité du dégagement de chaleur varient fortement à mesure que la réaction évolue, surtout avant que les réactifs n'aient été complètement dépensés. Il peut en résulter à l'extrémité (dans le sens du mouvement du gaz) un refroidissement des fragments de catalyseur et une diminution brusque de la vitesse du processus. Pour cette raison, il vaut mieux employer des *appareils à schéma combiné*, dans lesquels la transformation, à l'extrémité, a lieu adiabatiquement avec accroissement de la température. Le fonctionnement de tous les tubes s'y égalise aussi dans la couche de catalyseur (« sauts » possibles du gaz, degrés de transformation non identiques dans les différents tubes, etc.). Toutefois, les difficultés de contrôle des AEI sont propres aussi aux appareils à schéma combiné.

Stabilité du système à contrôler et schémas de soustraction de chaleur. Le contrôle des réacteurs par soustraction de chaleur doit être relié à la question de la stabilité thermique du réacteur. Dobkine [12] a fait une analyse des schémas de contrôle des réacteurs remplis de catalyseur solide où il tient compte de leur stabilité.

La quantité totale de chaleur soustraite par l'agent réfrigérant est donnée par l'expression :

$$Q_{FR} = KF\,(T - T_{FR}), \qquad \text{(VI,69)}$$

où T est la température de la couche, T_{FR} la température moyenne (plus exactement la température en moyenne logarithmique) de l'agent réfrigérant, F la surface d'échange thermique, K le coefficient de transmission de la chaleur.

Si, dans la discussion sur la stabilité d'un processus, T_{FR} est pris comme un facteur extérieur invariable, la dérivée de la quantité de chaleur soustraite par rapport à la température de la couche est égale à

$$\frac{dQ_{FR}}{dT} = KF. \qquad \text{(VI,70)}$$

Si l'on analyse la stabilité de l'appareil dans son ensemble en tenant compte des variations de la température T_{FR} de l'agent réfrigérant, on trouvera :

$$\frac{dQ_{FR}}{dT} = KF\left(1 - \frac{dT_{FR}}{dT}\right). \qquad \text{(VI,71)}$$

Quand la température T s'élève dans la couche, la quantité de chaleur enlevée augmente et la température T_{FR} croît elle aussi si l'arrivée d'agent réfrigérant ne varie pas. Autrement dit, on a $dT_{FR}/dT > 0$, et la valeur de la dérivée dQ_{FR}/dT définie par l'expression (VI,71) est donc plus petite que la valeur trouvée.

Ainsi, la variation réelle de Q_{FR} en fonction de T a dans l'appareil une pente plus faible que celle que l'on prend en étudiant les processus proprement dits ; parallèlement, le domaine des régimes de température stables se rétrécit en comparaison du domaine de stabilité du processus chimique.

L'influence du système de refroidissement sur la stabilité de l'appareil dont on contrôle la température, ainsi que les variations des conditions de stabilité qui apparaissent lorsqu'on passe de l'étude de la stabilité du processus proprement dit à celle de la stabilité de tout le groupe d'appareils, seront examinées ci-dessous sur l'exemple de quatre schémas types de soustraction de chaleur. Des recommandations sur la commande des processus seront fournies en se fondant sur l'analyse comparée des systèmes de soustraction de chaleur ainsi décrits.

Systèmes à agent réfrigérant en phase unique. Dans ce cas, la variation de la quantité de chaleur soustraite résulte de celle du débit de l'agent réfrigérant. On peut prendre comme exemple d'installation réalisant un tel système un appareil muni d'un échangeur thermique interne à la sortie duquel l'agent réfrigérant, même en forçant au maximum, ne chauffe pas jusqu'à la température d'ébullition.

Du point de vue de la commande du processus, ce système est défavorable, car l'échangeur thermique est un maillon dont la capacité est répartie en longueur, ce qui provoque une inertie considérable du système dans le canal de l'action de commande. Dans le même temps, les perturbations agissent directement sur le maillon fondamental du système — « le processus » — avec la caractéristique de transfert inhérente au maillon à une capacité si l'appareil fonctionne suivant un modèle de mélange.

Systèmes à évaporation partielle de l'agent réfrigérant. Dans ce cas, la variation de la quantité de chaleur soustraite s'obtient en modifiant la pression des vapeurs des agents réfrigérants, et donc les températures du mélange liquide — vapeur et du générateur de vapeur.

Dans un tel système de soustraction de chaleur, la commande de la pression dans le générateur de vapeur se fait en amenant dans le condensateur un agent réfrigérant secondaire (de l'eau le plus souvent). Le niveau auquel on remplit initialement par l'agent

condensé le volume intérieur du système générateur de vapeur — condensateur est choisi tel qu'il sorte du mélange liquide — vapeur hors du générateur même en forçant au maximum.

Les variations relatives de la température T_{FR} du mélange liquide — vapeur (agent réfrigérant secondaire) et les quantités de vapeur condensées sont les paramètres intérieurs du système; les actions extérieures sont toujours les variations relatives de la charge en mélange réagissant initial et celles de la température de ce mélange, de la température initiale de l'agent réfrigérant et de son débit.

Quand la température de la couche s'élève sans que l'arrivée d'agent réfrigérant secondaire subisse des variations, la pression et la température du mélange liquide — vapeur dans le générateur de vapeur ne restent pas constantes, mais commencent à croître, ce qui conduit (comme dans le cas considéré plus haut) à un rétrécissement du domaine de stabilité de l'installation dans son ensemble par rapport au domaine de stabilité du processus proprement dit.

Systèmes à évaporation complète de l'agent réfrigérant. Dans ce cas, la variation de la quantité de chaleur soustraite s'obtient en modifiant le niveau du mélange liquide — vapeur dans le générateur de vapeur, c'est-à-dire la surface d'échange de chaleur effective. Dans de tels systèmes, la commande du niveau du mélange s'effectue en faisant varier l'arrivée d'agent condensé à évaporer dans le générateur. Il peut se faire que le système à évaporation complète soit analogue au système à agent réfrigérant en phase unique (cf. ci-dessus) en ce qui concerne l'agencement de son appareillage; mais ses paramètres de construction et d'exploitation doivent être choisis de telle manière que même en forçant, l'agent condensé qu'on a amené dans le générateur achève de s'évaporer à l'intérieur de celui-ci.

Quand le bilan thermique initial n'est plus respecté, on ne peut aboutir à un nouvel état d'équilibre qui permette, par évaporation de la quantité primitive d'agent condensé, d'accroître la quantité de chaleur enlevée sans que varient la température et la pression initiales.

Ainsi, les appareils qui utilisent des systèmes de soustraction de chaleur avec évaporation complète de l'agent réfrigérant fonctionnent toujours à des régimes dépourvus d'état d'équilibre stable.

Le système à évaporation complète est le système de commande le plus avantageux, en raison des propriétés dynamiques impliquées par le phénomène de « gonflement» du mélange liquide — vapeur dans le générateur. Quand la température de la couche s'élève, l'augmentation correspondante du flux de chaleur s'accompagne dans le générateur d'un accroissement de la teneur en vapeur du mélange, lequel subit un « gonflement», c'est-à-dire une hausse de niveau, d'où une augmentation de la surface d'échange de chaleur effective. Il en résulte un effet supplémentaire d'auto-égalisation. Toutefois, ce genre d'auto-égalisation n'agit qu'un certain temps. Peu à peu, à la suite du déséquilibre subi par le bilan matériel du générateur

de vapeur, les réserves disponibles d'agent réfrigérant s'évaporent, de sorte que le niveau du mélange et la surface de refroidissement effective se réduisent lentement.

Systèmes de soustraction de chaleur à évaporation complète de l'eau. Ils sont employés avec succès dans le processus d'oxydation de la naphtaline en anhydride phtalique dans une couche de catalyseur à l'ébullition, ainsi que dans les appareils d'oxydation du benzol en anhydride maléique (processus instable).

Systèmes sans agent réfrigérant. Dans ce cas, le refroidissement de la masse en réaction, c'est-à-dire la soustraction de chaleur, s'obtient uniquement en réchauffant le mélange initial dans le réacteur. La commande du régime de température du réacteur est alors assurée en faisant varier la température initiale (à l'entrée de l'appareil) du mélange de départ, grâce à la modification, par exemple, de la proportion des débits des courants chauffé et non chauffé.

Les variations du régime de température du processus n'exercent pas d'influence directe sur la température du mélange initial lorsque le chauffage partiel préalable de ce mélange est effectué comme un chauffage indépendant, non comme un chauffage de régénération. Avec ces restrictions, la température T_0 du mélange initial peut être considérée comme un paramètre extérieur indépendant, et la condition de stabilité de l'appareillage dans son ensemble coïncide dans le cas présent avec celle du processus proprement dit.

BIBLIOGRAPHIE

1. Кафаров В., Реутский В., Перов В., Изв. вузов. Химия и хим. технология (1969).
2. Кафаров В., Реутский В., Усп. химии, вып. 5, 679 (1961).
3. Кафаров В., Еременко В., ЖПХ, 35, 2251 (1962).
4. Кафаров В., Еременко В., Бирюков В., Сб. « Процессы хим. технологии » [Recueil « Les processus de la technologie chimique], изд. « Наука », 1965, стр. 417.
5. Кафаров В., Огородник Н., Изв. вузов. Химия и хим. технология (1969).
6. Кафаров В., Основы массопередачи [Principes du transfert de masse], « Высшая школа », 1971.
7. Iordan D. G., Petrol. Ref., June, 129 (1956).
8. Бесков В., Слинько М., Научные основы выбора оптимальных технологических схем контактных аппаратов [Principes scientifiques de choix des schémas technologiques optimaux d'appareils de contact], сб. « Всесоюзная конференция по химическим реакторам », т. 1, Новосибирск, 1965, стр. 16.
9. Corrigan T. E., Hills W. C., Chem. Eng., July, 201 (1956).
10. Hougen O. A., Tidskr. Kjemi. Bergv. Metallurgi, 23, N° 1, 6 (1963).
11. Richards J. W., Brit. Chem. Eng., 8, N° 8, 560 (1963).
12. Добкин В., Сб. « Всесоюзная конференция по химическим реакторам », т. 4, Новосибирск, 1966, стр. 688.

CHAPITRE VII

ÉLÉMENTS DE SYNTHÈSE ET D'ANALYSE DES SYSTÈMES DE LA TECHNOLOGIE CHIMIQUE

On a vu au chapitre I le schéma général de la hiérarchie d'une production chimique. Les principes de l'analyse cybernétique des processus types de la technologie chimique et des processus chimiques constituant l'échelon inférieur de la hiérarchie ont été examinés dans les chapitres qui précèdent.

Le présent chapitre est consacré aux principes cybernétiques de synthèse et d'analyse, non plus de processus individuels, mais de l'ensemble composé par ces processus sous la forme d'agrégats, ceux-ci constituant un réseau technologique d'appareils au second niveau de la hiérarchie — le niveau de l'atelier d'une usine chimique.

Au premier échelon de la hiérarchie, on recherche séparément les régimes de travail optimaux des divers appareils, tandis qu'au second échelon, lors de la synthèse des processus types dans les agrégats, il se peut que les optima relatifs à chaque appareil soient modifiés sous l'influence des actions exercées les uns sur les autres par les appareils de l'agrégat. C'est pourquoi la *synthèse d'un système de la technologie chimique* (STC) doit prévoir l'optimisation de l'agrégat dans son ensemble, sachant que le but final est de déterminer le fonctionnement optimal de tout le système.

Dans la résolution des problèmes de synthèse et d'analyse d'un STC, on peut représenter un processus type technologique comme un *opérateur technologique* élémentaire effectuant une action qualitative et quantitative sur les courants de matrice et d'énergie dans le système [1]. Les opérateurs fondamentaux de la technologie chimique sont (fig. VII-1,*a* à *c*) : l'opérateur de mélange, l'opérateur de transformation chimique et l'opérateur de séparation. Ces trois types d'opérateurs sont à la base de tout processus technologique. En outre, des *opérateurs auxiliaires* participent au système technologique ; ils réalisent le chauffage (le refroidissement) et la compression (la détente) (fig. VII-1,*d*, *e*).

Dans la synthèse d'une production chimique quelle qu'elle soit peuvent être utilisés les types suivants de *liaisons technologiques* entre des appareils : le courant en série (fig. VII-2,*a*) qu'on emploie dans les schémas de technologie chimique en blocs (par exemple, fabrication de l'ammoniac), et aussi lorsqu'il faut élever le rendement d'un opérateur technologique donné (par exem-

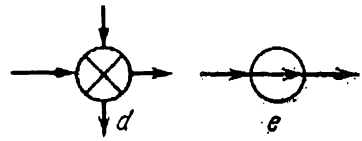


Fig. VII-1. Opérateurs de la technologie chimique:

a — opérateur de mélange; *b* — opérateur de transformation chimique; *c* — opérateur de séparation; *d* — opérateur de chauffage ou de refroidissement; *e* — opérateur de compression ou de détente

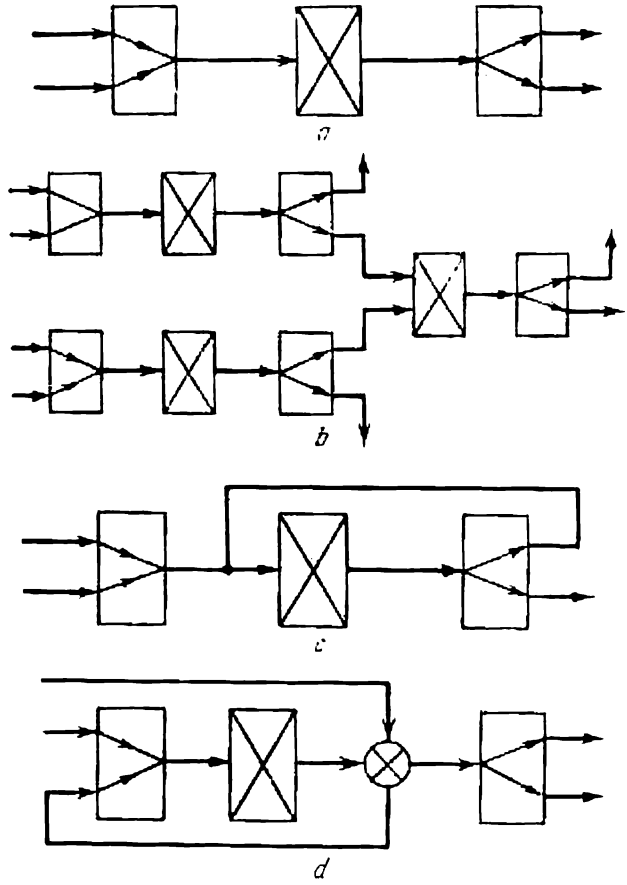


Fig. VII-2. Système de technologie chimique avec courants en série (*a*), en parallèle (*b*), inverse (*c*) et croisé (*d*)

ple, on fait appel à une cascade de réacteurs chimiques pour atteindre un plus haut degré de transformation); le courant en parallèle (fig. VII-2,*b*), qu'on utilise lorsqu'on doit augmenter la puissance du système ou qu'on obtient parallèlement les semi-produits *A* et *B* qui vont à la fabrication du produit *C*; le courant inverse ou recyclage (fig. VII-2,*c*), qui s'emploie pour obtenir une utilisation plus complète de la matière première ou de l'énergie, et aussi à des fins de régénération; le courant croisé (fig. VII-2,*d*), qui permet un usage efficace de l'énergie dans le système.

La synthèse d'un STC est réalisée suivant les étapes suivantes: 1) l'étape de la mise en accord et de la répartition des courants, où l'on détermine les courants de matière et d'énergie dans le système et où l'on choisit les charges des appareils en résolvant les équations de bilan (cette étape est fondamentale pour les calculs ultérieurs portant sur le système à créer); 2) l'étape du choix et du calcul de l'équipement technologique, durant laquelle on calcule les dépenses en capital sur le système; 3) l'étape de l'élaboration d'un modèle de coût du système, où l'on détermine toutes les dépenses à la création du système, on formule une fonction économique objective et on examine les diverses variantes possibles pour les schémas de production; 4) l'étape de l'optimisation de la fonction économique par variation des paramètres qui figurent dans le modèle de coût; l'achèvement des calculs à cette étape est associé au choix du schéma technologique de production.

Pour résoudre les problèmes d'optimisation des chaînes technologiques chimiques les plus simples (en série et en parallèle), on peut appliquer les méthodes d'optimisation classiques ainsi que la méthode de programmation dynamique et le principe du maximum. Mais l'optimisation des chaînes complexes, comprenant embranchements et recyclages, nécessite la mise au point de méthodes spéciales.

1. Position des problèmes de synthèse des STC et méthodes de résolution de ces problèmes

La synthèse des productions chimiques peut poser deux problèmes:

1) Les types de processus technologiques et d'appareils étant spécifiés, on demande de chercher la meilleure structure technologique d'une fabrication déterminée en comparant les différentes versions des schémas technologiques. Dans ce cas, chacun des processus figurant dans le système est fourni seulement par ses caractéristiques d'entrée, sans qu'on en fasse une description mathématique détaillée. Ceci donne la possibilité d'assembler l'un à l'autre différents processus en réunissant les flux d'information correspondants et d'en tirer une représentation des propriétés du système dans son ensemble.

2) La structure technologique d'une production donnée étant spécifiée, on demande de choisir les types de processus technologiques et d'appareils et d'optimiser leurs indices de fonctionnement. Chacun des processus figurant dans le système n'est pas considéré alors comme une « boîte noire », mais est représenté par un système d'équations qui comprend aussi ses caractéristiques cinétiques (on utilise le modèle mathématique du processus type). Ensuite, on transforme et on simplifie ces équations, puis on résout le problème d'optimisation des indices de fonctionnement.

Les deux problèmes de synthèse d'un STC ont leurs avantages et leurs inconvénients pour ce qui est de la complexité de leur programme numérique de résolution. La résolution du premier problème est plus simple et ne réclame pas de la part de l'ingénieur des connaissances particulières en programmation ; mais elle s'accompagne d'une procédure numérique de longue durée. La résolution du second problème permet d'effectuer plus vite l'optimisation des appareils, mais exige à cette fin un supplément de connaissances et de méthodes mathématiques en optimisation et en programmation.

Nous examinerons dans ses grandes lignes le programme numérique dont l'emploi est le plus efficace pour déterminer la structure technologique optimale d'une production chimique [4]. Soit à chercher le schéma technologique optimal d'un système d'évaporation composé de trois évaporateurs. Deux versions sont possibles pour organiser les courants de vapeur et de solution : la version à courant direct avec chauffage préalable de l'alimentation (fig. VII-3,*a*) et la version à courant inverse (fig. VII-3,*b*). Pour résoudre le problème, il faut disposer de trois types de modèles mathématiques : pour l'évaporateur, pour l'échangeur thermique et pour le séparateur des courants qui relient les paramètres d'entrée et de sortie des processus correspondants (fig. VII-4). Un séparateur a ainsi six paramètres d'entrée : trois pour le courant liquide (débit, température, composition) et trois pour la vapeur introduite (débit, température et température de saturation). Chaque courant d'information est affecté d'un numéro (par exemple, *2* pour la température), qu'on utilise pour établir les liaisons entre les appareils. Dans le présent programme numérique, chaque courant physique est représenté par plusieurs courants d'information ; cette représentation est plus souple que celle d'un programme où l'on opère avec des courants d'information analogues à des courants physiques, mais où les paramètres ont plusieurs valeurs numériques.

Au début de la résolution du problème de synthèse, il est nécessaire d'introduire les liaisons entre les appareils, de numéroter ceux-ci et d'établir l'ordre dans lequel les calculer, afin de minimiser le nombre d'équations et d'exclure les procédures itératives. On le fait dans le programme numérique à l'aide d'une opération spéciale *A* (*2*, *1*, *6*, *6*), qui signifie que l'appareil *2* se rapporte au type *1* et admet six entrées et six sorties. Le type de l'appareil indique le caractère de la procédure numérique (par exemple, le type *1* peut

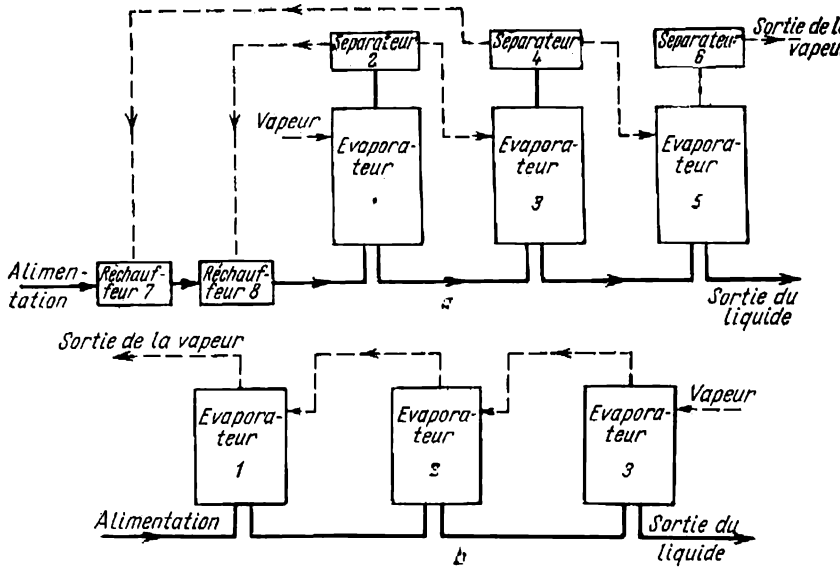


Fig. VII-3. Systèmes d'évaporation à courant direct (*a*) et inverse (*b*) :
1 à *8* — courants d'information (cf. fig. VII-4)

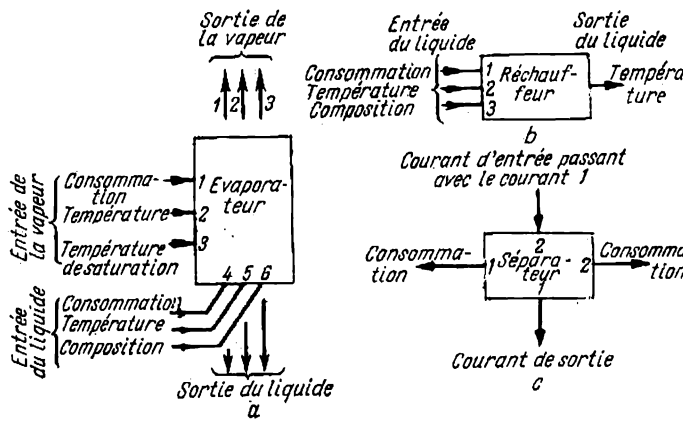


Fig. VII-4. Représentation symbolique des courants d'entrée et de sortie d'un évaporateur (*a*), d'un réchauffeur (*b*) et d'un séparateur de courants (*c*)

désigner le calcul de l'évaporateur). Après avoir ainsi numéroté les appareils, on établit les liaisons qui les unissent au moyen d'une autre opération spéciale, *B* (*1*, *4*, *2*, *4*), qui signifie que l'appareil *1* est relié par la sortie *4* à l'appareil *2* à travers l'entrée *4*. Alors, si l'on prend par exemple dans le système à courant direct l'évaporateur médian *3*, les liaisons s'exprimeront ainsi : opérations *B* (*2*, *2*, *3*, *1*) ; (*1*, *2*, *3*, *2*) ; (*1*, *3*, *3*, *3*) ; (*1*, *4*, *3*, *4*) ; (*1*, *5*, *3*, *5*) ; (*1*, *6*, *3*, *6*). Pour l'évaporateur *2* dans le système à courant inverse, on a : opérations *B* (*3*, *1*, *2*, *1*) ; (*3*, *2*, *2*, *2*) ; (*3*, *3*, *2*, *3*) ; (*1*, *4*, *2*, *4*) ; (*1*, *5*, *2*, *5*) ; (*1*, *6*, *2*, *6*).

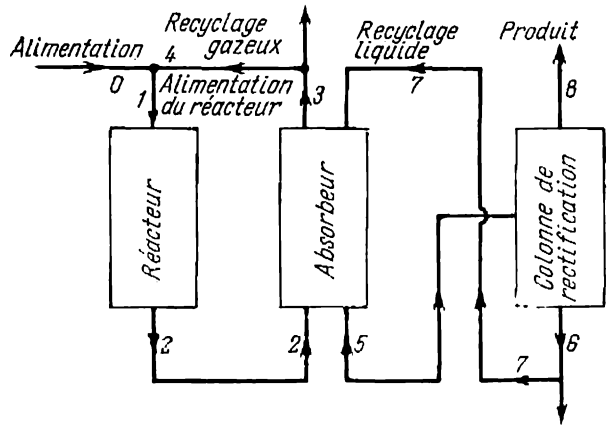


Fig. VII-5. Structure type d'une production chimique

Pour écrire le programme des calculs de façon plus condensée, on utilise l'ALGOL. On calcule ensuite, en tenant compte des recyclages, les courants thermiques et matériels du système d'appareils liés ainsi obtenu.

On peut illustrer la résolution du second problème de synthèse d'un STC sur l'exemple de schéma type technologique indiqué fig. VII-5. Il y a dans ce schéma une corrélation fonctionnelle entre les appareils. Ainsi, un réacteur qui donne un haut degré de transformation facilite le fonctionnement du centre de séparation ; d'un autre côté, le travail d'un réacteur à bas degré de transformation peut être compensé en intensifiant le processus d'absorption. Il existe donc une version de compromis pour le choix de cet appareillage. De la même manière, il y a une relation entre l'absorbeur et la colonne de rectification : les conditions sur la rectification sont d'autant moins exigeantes que l'absorbeur est plus efficace. Ainsi, il est nécessaire de considérer le système technologique comme un tout et de déterminer les caractéristiques des différents processus en conformité avec le problème général d'optimisation.

En ce sens, l'exemple présent se distingue de celui qu'on a examiné précédemment, et dans lequel on étudiait la structure des courants

pour un grand nombre de versions possibles du schéma technologique. Le problème qu'on résout ici est celui de l'optimisation des corrélations entre les processus dans le cadre d'un schéma technologique déterminé à grand nombre de variables, où chaque appareil, de numéro n, a k variables d'entrée et m variables de sortie. Si l'on a entre les variables (courants) d'entrée et de sortie une relation linéaire, le modèle mathématique de l'appareil peut s'écrire sous la forme :

$$[Y^n_{ml}] = [R^n_{mk}] \times [X^n_{kl}].$$

Ici, $[Y^n_{ml}]$ et $[X^n_{kl}]$ sont respectivement les vecteurs des variables d'entrée et de sortie ; $[R^n_{mk}]$ est une matrice de transformation dont les colonnes correspondent à chaque variable d'entrée et les lignes à chaque variable de sortie, et dont l'élément matriciel est une certaine fonction de transformation de la variable d'entrée en la variable de sortie. On obtient les éléments de cette matrice en résolvant conjointement les équations linéarisées de la cinétique, de l'équilibre de phase et du bilan matériel du STC.

Si l'on fait les hypothèses convenables, la matrice de transformation peut être entièrement indépendante du vecteur du courant d'entrée. Par exemple, dans l'étude d'une colonne de rectification, on peut écrire pour deux composants i et j quelconques :

$$\alpha = \frac{f_i/(1-f_i)}{f_j/(1-f_j)} ;$$

cette équation signifie que les compositions des composants le plus volatil et le moins volatil déterminent le nombre minimal d'échelons de séparation N. La matrice de transformation relative à la colonne de rectification reste constante si les composants ont des compositions fixées et si la volatilité relative a_{ij} ne change pas. Pour l'absorbeur, le degré de transformation est défini par le nombre d'échelons de séparation et le facteur du potentiel de diffusion. La matrice de transformation relative à l'absorbeur reste elle aussi constante si les variations de composition de l'alimentation n'agissent pas sur le facteur du potentiel de diffusion.

Lorsqu'une réaction irréversible du premier ordre a lieu dans des réacteurs à écoulement homogènes, le degré de transformation dépend du type de réacteur :

pour un réacteur de mélange idéal,

$$x_m = 1 - \frac{1}{1+k\tau} ;$$

pour un réacteur de déplacement idéal,

$$x_d = 1 - \exp(-k\tau).$$

Pour des réacteurs à écoulement, la matrice de transformation dépend seulement du temps de séjour et de la constante de vitesse de la réaction (ou de la température) ; elle reste donc constante quand la composition de l'alimentation varie.

L'utilisation des matrices de transformation contribue à faciliter considérablement les calculs des bilans de matière. D'une manière générale, pour rendre plus efficace le programme numérique de résolution de tels problèmes, il est utile de suivre les règles que voici :

1. Minimiser le nombre des équations à résoudre lors du calcul des bilans matériels suivant les recyclages, par des transformations algébriques des équations initiales.

2. Distinguer le calcul du bilan matériel des calculs liés à la construction de l'appareillage (on réduira par là le volume des calculs) ; choisir des paramètres qui allègent les calculs, et non des paramètres représentant des entrées physiques évidentes (valeurs des courants d'alimentation, par exemple). Il est souvent commode de choisir à cette fin les compositions des courants dans les chaînes de recirculation. Le choix des paramètres qui sont fixes doit permettre de satisfaire aux deux règles précédentes.

Conformément à ces règles, il est pratique de se donner pour le schéma technologique (cf. fig. VII-5) la composition du courant entrant dans le réacteur (courant *1*). Si cette grandeur est connue et si l'on a établi les dimensions et les paramètres technologiques que doit en principe avoir le réacteur, alors le modèle de ce réacteur, dont le calcul s'accompagne d'une procédure numérique assez longue, peut n'être utilisé qu'une fois pour trouver les degrés de transformation des différents composants dans le réacteur. Si la fraction de produit en provenance du courant *2* est dégagée dans l'absorbeur, et si l'on prend la température et la pression du processus d'absorption comme paramètres fixes, alors une résolution conjointe dans le circuit fermé réacteur — absorbeur (du courant *1* ou courant *4*) devient possible sans faire aucune itération.

Une fois effectué le calcul de bilan pour les circuits fermés réacteur — absorbeur et absorbeur — colonne de rectification, on fait, si cela est nécessaire, le calcul cinétique de l'absorbeur, afin de s'assurer que la température et le débit du courant à travers l'appareil répondent aux conditions imposées. Ces calculs peuvent eux aussi se simplifier et s'effectuer sans itérations si l'on suppose que l'équilibre est atteint aux extrémités de la colonne et que, de plus, les valeurs des paramètres correspondant à l'équilibre sont fixées. Le calcul cinétique de la colonne de rectification permet de préciser la composition du flegme et sa quantité. Le calcul s'achève par une opération d'optimisation des appareils du système, leur régime optimal étant déterminé par variation des sept paramètres technologiques.

Analyse d'un STC avec application de la théorie des graphes et de la topologie. Les programmes numériques examinés plus haut ne permettent pas de constater de façon parlante la liaison entre la structure (topologie) et les caractéristiques quantitatives de la technologie chimique. Cet inconvénient disparaît dans les méthodes d'analyse des STC fondées sur l'application de la théorie des graphes et de

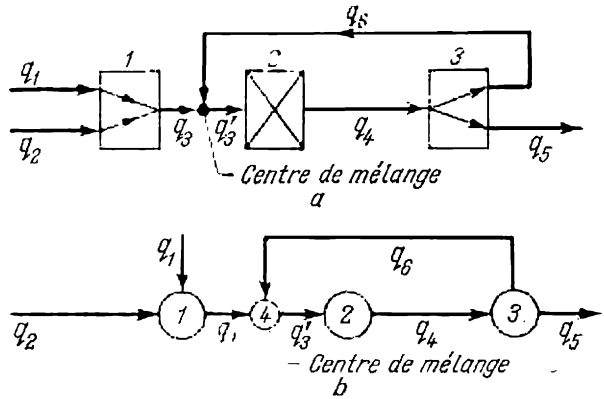


Fig. VII-6. Schéma fonctionnel d'un système de technologie chimique (*a*) et graphe de courants correspondant (*b*); q_i — courants de matière ou d'énergie du système

la topologie. Pour analyser un STC, on peut utiliser des graphes de courants, d'information ou de signaux [5-7].

Le *graphe de courants* est un graphe orienté dont les sommets correspondent aux appareils participant au STC considéré et dont les arcs (branches), qui établissent les liaisons mutuelles entre les sommets, correspondent aux courants matériels et énergétiques du système (fig. VII-6).

En s'appuyant sur l'étude des propriétés topologiques des graphes de courants des STC, on peut résoudre le problème de la d é c o m p o s i t i o n d'un système complexe en sous-systèmes et déceler les éléments technologiques à courants inverses, ce qui permet de simplifier l'analyse ultérieure des STC.

A tout graphe de courants d'un STC peut être associée une matrice H qui traduit l'existence d'une liaison entre les sommets du graphe de courants, et dont l'élément générique h_{ij} est égal à 1 ou à 0 suivant que le $i^{\text{ème}}$ sommet du graphe est lié ou non par un arc au $j^{\text{ème}}$ sommet. L'ordre de la m a t r i c e a s s o c i é e H est $(m \times m)$, où m est le nombre de sommets du graphe de courants du STC.

On démontre qu'un élément $P_{ij} = 1$ de la matrice $P_\lambda = H^\lambda$ (obtenue en élevant à la puissance λ la matrice associée H) dénote l'existence dans le graphe de courants du STC d'un chemin constitué de λ arcs et allant du $i^{\text{ème}}$ au $j^{\text{ème}}$ sommet du graphe. Pour former la matrice P_λ, on utilise les règles de l'algèbre de Boole. Si le graphe de courants du STC présente des recyclages, des un apparaîtront sur la diagonale principale de P_λ à mesure que λ augmente; en effet, tout chemin dont la longueur est multiple de celle d'un chemin fermé de recyclage peut être obtenu grâce à ce recyclage même.

Nous nous servirons des propriétés, mentionnées ci-dessus, de la matrice associée H et des matrices P_λ pour résoudre le problème de la décomposition d'un STC dont le graphe de courants (fig. VII-7)

comporte huit sommets et treize arcs. Dans ce STC, le courant de matière ou d'énergie reliant les appareils i et j sera noté q_{ij}. Le système a pour courants d'entrée q_1 et q_4 et pour courant de sortie q_8.

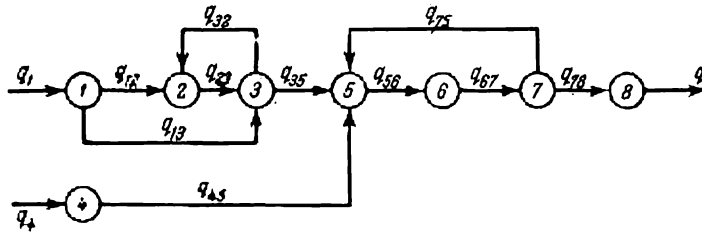


Fig. VII-7. Graphe de courants d'un système de technologie chimique

Les équations de bilan matériel ou énergétique pour le STC considéré sont de la forme

$$q_1 - q_{12} - q_{13} = 0, \qquad \text{(VII,1)}$$

$$q_{12} + q_{32} - q_{23} = 0, \qquad \text{(VII,2)}$$

$$q_{23} + q_{13} - q_{32} - q_{35} = 0, \qquad \text{(VII,3)}$$

$$q_4 - q_{45} = 0, \qquad \text{(VII,4)}$$

$$q_{35} + q_{45} + q_{75} - q_{56} = 0, \qquad \text{(VII,5)}$$

$$q_{56} - q_{67} = 0, \qquad \text{(VII,6)}$$

$$q_{67} - q_{75} - q_{78} = 0, \qquad \text{(VII,7)}$$

$$q_{78} - q_8 = 0. \qquad \text{(VII,8)}$$

On obtient donc huit équations de bilan interdépendantes liant treize variables, dont une partie peut être donnée à l'avance. Pour simplifier le processus de résolution du système formé par les équations de bilan du STC (VII,1) à (VII,8), il faut les calculer dans un ordre déterminé et désigner le groupe des équations qui sont à résoudre conjointement. Pour cela, on effectue une décomposition du graphe de courants de STC (fig. VII-7) en sous-systèmes d'ordre inférieur, qui peuvent inclure aussi bien des sommets isolés que des groupes peu nombreux de sommets de ce graphe.

L'analyse de la matrice associée au graphe de courants (fig. VII-7),

$$H = \begin{array}{c} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \end{array} \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{array}$$

montre que le STC n'a pas de recyclages simples (il n'y a aucun élément unité sur la diagonale principale de H); les colonnes 1 et 4, qui ne comportent que des éléments nuls, correspondent aux sommets du graphe qui ne sont précédés d'aucun sommet, et la ligne 8, contenant elle aussi seulement des zéros, correspond au sommet du graphe qui n'est suivi d'aucun sommet. Les sommets 1 et 4 du graphe de courants du STC (fig. VII-7) sont par eux-mêmes des sous-systè-

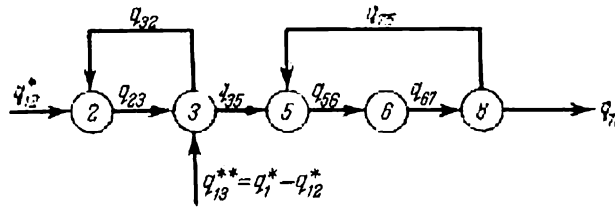


Fig. VII-8. Graphe de courants transformé d'un système de technologie chimique, obtenu après les première et seconde étapes de la décomposition

mes, pour lesquels les équations (VII,1) et (VII,4) sont à considérer comme les pas initiaux de la procédure numérique de résolution des équations de bilan (VII,1) à (VII,8); ces pas sont réalisés à partir de l'information fournie au départ par l'extérieur, c'est-à-dire des variables données q_1^*, q_4^* et q_{12}^*. Le sommet 8 du graphe est également un sous-système indépendant, pour lequel l'équation de bilan (VII,8) correspond au dernier pas de la procédure numérique; ce pas est réalisé à partir de l'information intérieure au STC, c'est-à-dire de la variable q_{78}^{**}, qui est tirée de l'analyse des équations de bilan (VII,1) à (VII,7).

On simplifie par conséquent la matrice associée initiale H en supprimant les lignes et les colonnes de numéros 1, 4 et 8; la matrice associée obtenue

$$H_1 = \begin{array}{c} \\ 2 \\ 3 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} 2 & 3 & 5 & 6 & 7 \end{array} \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{array}$$

correspond à un graphe de courants transformé (fig. VII-8).

L'examen du graphe de courants (cf. fig. VII-8) et de la matrice associée H_1, dont toutes les lignes et les colonnes comportent au moins un élément non nul, montre que le graphe de courants possède des sommets formant des groupes cycliques fermés (ou recyclages). On appelle r e c y c l a g e s i n d é p e n d a n t s les recyclages du graphe de courants du STC dont aucun sommet n'appartient à un autre recyclage. Les sommets du graphe qui figurent dans des recyclages indépendants constituent par eux-mêmes un sous-système, et les

équations de bilan qui leur correspondent doivent être résolues conjointement.

L'analyse de la matrice $P_2 = H_1^2$, qui prend la forme

$$P_2 = \begin{array}{c} 2 \\ 3 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{array} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix},$$

et de la sous-matrice H_1' de la matrice H_1,

$$H_1' = \begin{array}{c} \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cc} 2 & 3 \end{array} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{array},$$

montre que les sommets 2 et 3 appartiennent à un recyclage indépendant (ce qui résulte immédiatement d'un examen du graphe de

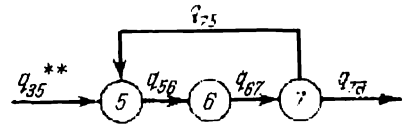


Fig. VII-9. Graphe de courants du sous-système formé par les sommets 5, 6 et 7

courants sur la fig. VII-8) et forment par eux-mêmes un sous-système. La résolution conjointe des équations de bilan (VII,2) et (VII,3) donne le troisième pas de la procédure numérique. L'étape suivante de la décomposition du graphe de courants initial (fig. VII-7) consiste à simplifier la matrice H_1 en supprimant les lignes et les colonnes de numéros 2 et 3 ; on en tire la matrice associée

$$H_2 = \begin{array}{c} \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} 5 & 6 & 7 \end{array} \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{array},$$

à laquelle correspond le graphe de courants de la fig. VII-9. L'analyse de ce graphe et de la matrice $P_3 = H_2^3$,

$$P_3 = \begin{array}{c} \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} 5 & 6 & 7 \end{array} \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{array},$$

montre que le groupe des sommets 5, 6 et 7 du graphe de la fig. VII-9 forme par lui-même un sous-système. La résolution conjointe des équations de bilan (VII,5), (VII,6) et (VII,7) donne le quatrième

pas de la procédure numérique de résolution des équations de bilan du STC, (VII,1) à (VII,8). Celle-ci résulte de la décomposition du graphe de courants du STC (fig. VII-7) et se présente de la façon suivante :

Etape de décomposition du graphe de courants du STC	Equations des sous-systèmes
I	(1)
II	(4)
III	(2) et (3)
IV	(5), (6) et (7)
V	(8)

On effectue facilement la résolution du problème de décomposition du graphe d'un STC à l'aide de calculateurs [9].

Quand on étudie la description mathématique d'un STC où l'on fait varier un grand nombre de paramètres, l'efficacité et la simplicité de la procédure numérique dépendent pour beaucoup du choix des variables que l'on doit se donner en tant que paramètres connus avant de commencer les calculs [6, 8]. Sous sa forme générale, la description mathématique d'un STC peut se présenter comme un ensemble de N équations à M inconnues (avec habituellement $N < M$), soit

$$f_i(x_j) = 0, \tag{VII,9}$$

où $i = 1, 2, \ldots, N$; $j = 1, 2, \ldots, M$. Pour chaque valeur de i, on a pour l'expression (VII,9) de la $i^{\text{ème}}$ équation l'égalité

$$f_i(x_j) = \sum_{j=1}^{M} a_{ij}x_j. \tag{VII,10}$$

En vue de résoudre le système d'équations (VII,9), on doit choisir $r = M - N$ variables indépendantes (libres) et exprimer les N inconnues en fonction des r variables libres. Il existe beaucoup de variantes différentes pour choisir r variables indépendantes parmi les M inconnues. Mais pour que le système d'équations (VII,9) puisse être résolu, ce choix doit être tel que le mineur d'ordre N tiré de la matrice des coefficients $[a_{ij}]$ du système (VII,9) par suppression de r lignes et de r colonnes correspondant aux variables indépendantes ne soit pas nul. Dans la pratique du calcul, par l'ingénieur, des équations destinées à la description mathématique de STC complexes, l'emploi de la méthode de résolution fondée sur la recherche d'un mineur non nul conduit à des procédures numériques volumineuses. Nous examinerons un algorithme de résolution du système d'équations (VII,9) qui permet de choisir judicieusement les r variables indépendantes et d'aboutir soit à une structure acyclique de résolution des équations (VII,9), soit à une structure cyclique de résolution avec un nombre d'itérations minimal. Cet algorithme se fonde sur l'analyse du graphe d'information bilatéral, qui traduit la structure logique du système d'équations.

Le graphe d'information bilatéral se compose d'un groupe de f-centres correspondant aux équations et d'un groupe de x-centres correspondant aux variables du système d'équations ; les branches de ce graphe signalent les relations mutuelles entre les équations et les variables. On donne fig. VII-10 la représentation d'un graphe

bilatéral non orienté correspondant au système suivant d'équations de description mathématique d'un STC:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, x_3) &= 0, \\ f_2(x_3, x_4, x_5) &= 0, \\ f_3(x_1, x_5, x_6) &= 0. \end{aligned} \qquad \text{(VII,11)}$$

Pour obtenir un algorithme de résolution du système d'équations d'une description mathématique de STC, on oriente le graphe bilatéral de la façon suivante. Si la variable x_i est considérée comme une variable d'entrée de l'équation f_j, c'est-à-dire si l'équation est résolue

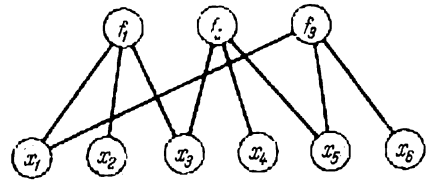


Fig. VII-10. Graphe bilatéral associé au système d'équations (VII,11)

par rapport à cette variable, la branche du graphe qui joint les centres f_j et x_i est orientée de f_j à x_i et toutes les autres branches connectées au centre f_j sont orientées vers f_j. En règle générale, les variables exprimant les paramètres de construction des appareils du STC ne sont pas prises comme variables d'entrée et les branches qui partent des centres x correspondants doivent être orientées vers les centres f.

On appelle degré ρ d'un centre du graphe bilatéral le nombre de branches du graphe qui sont connectées à ce centre. L'algorithme part d'un principe qui permet de trouver un bon choix de variables indépendantes et fournit la structure optimale de résolution des équations de description mathématique du STC; ce principe est que le graphe bilatéral orienté associé à une structure acyclique de résolution du système d'équations doit comporter au moins un centre x_i de degré $\rho(x_i) = 1$ et un centre f_j de degré $\rho(f_j) = 1$. Ceci résulte évidemment du fait que dans un graphe bilatéral orienté associé à une structure de résolution acyclique, chaque chemin orienté doit se terminer en un centre x_i. Si l'on exclut du graphe les centres x_i et f_j ayant chacun le degré $\rho = 1$, le sous-graphe bilatéral obtenu ne doit pas comporter de circuits; autrement dit, il doit comprendre aussi au moins un centre x_k et un centre f_n ayant chacun le degré $\rho = 1$.

Nous emploierons cet algorithme pour résoudre les équations (VII,11) de la description mathématique d'un STC. Trois variantes sont possibles pour le choix des $r = 3$ variables indépendantes.

Dans la première variante, on prend pour variables indépendantes x_1, x_3 et x_5, qui rentrent deux à deux dans chacune des équations

(VII,11). On en tire le graphe bilatéral orienté (fig. VII-11,*a*), d'où il résulte que les trois équations peuvent être résolues d'emblée, l'ordre de leur résolution n'ayant pas d'importance.

Dans la seconde variante, on choisit pour variables indépendantes les variables non appariées x_2, x_4 et x_6. Le graphe bilatéral correspondant à un tel choix (fig. VII-11,*b*) montre qu'il est nécessaire de résoudre en même temps trois équations; de plus, une procédure numérique itérative apparaît, et la structure de résolution des équations devient indéterminée.

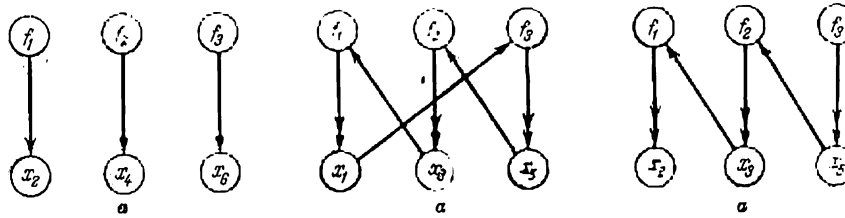


Fig. VII-11. Graphes bilatéraux orientés correspondant aux différents choix possibles de variables indépendantes

Dans la troisième variante, on choisit pour variables indépendantes x_1, x_4 et x_6. Le graphe bilatéral orienté (fig. VII-11,*c*) ne comporte plus maintenant de circuits, et la structure de résolution des équations (VII,11) est sans aucune ambiguïté: on résout d'abord l'équation f_3 par rapport à la variable de sortie x_5, qu'on utilise ensuite pour résoudre l'équation f_1 par rapport à la variable x_2.

Nous appliquerons l'algorithme considéré plus haut pour élaborer la structure de résolution des équations de la description mathématique d'un STC (fig. VII-12,*a*) [10]:

$$\left.\begin{array}{ll} f_1 & q_1 + q_5 - q_2 = 0 \\ f_2 & q_1c_1 + q_5c_5 - q_2c_2 = 0 \\ f_3 & q_2 - q_3 = 0 \\ f_4 & q_2c_2 - q_3c_3 - Rc_3V = 0 \\ f_5 & q_3 - q_4 - q_5 = 0 \\ f_6 & q_3c_3 - q_4c_4 - q_5c_5 = 0 \\ f_7 & \psi c_4 = c_5 \end{array}\right\}, \qquad \text{(VII,12)}$$

où q_i est un courant matériel global, c_i la concentration d'un composant, R la constante de vitesse de la réaction, V le volume du réacteur, ψ un facteur de séparation.

On dispose donc du système d'équations (VII,12), pour lequel $N = 7$ et $M = 13$; le nombre de variables indépendantes à choisir est $r = 6$. La fig. VII-12,*b* montre le graphe bilatéral non orienté du système (VII,12). L'algorithme de résolution de ce système comprend les pas suivants. Au premier pas, on cherche tous les centres du graphe bilatéral qui sont de degré $\rho = 1$; ce sont les x-centres c_1, V et ψ, qui sont considérés comme variables de sortie. A la seconde étape, on supprime du graphe bilatéral initial (fig. VII-12,*b*) les

x-centres c_1, V et ψ, ainsi que les f-centres f_2, f_4 et f_7 qui leur sont liés. On obtient un sous-graphe bilatéral (fig. VII-13,*a*) pour lequel on répète les opérations des premier et second pas, ce qui conduit au sous-graphe bilatéral de la fig. VII-13,*b*. On prend finalement

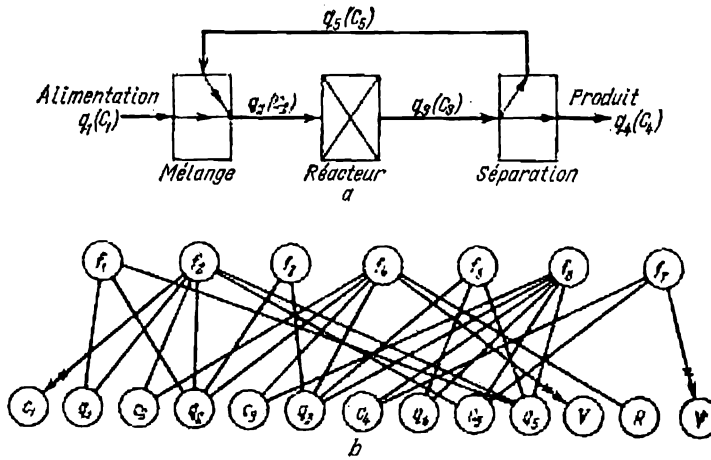


Fig. VII-12. Schéma fonctionnel d'un système de technologie chimique (*a*) et graphe bilatéral non orienté (*b*) correspondant au système d'équations (VII,12)

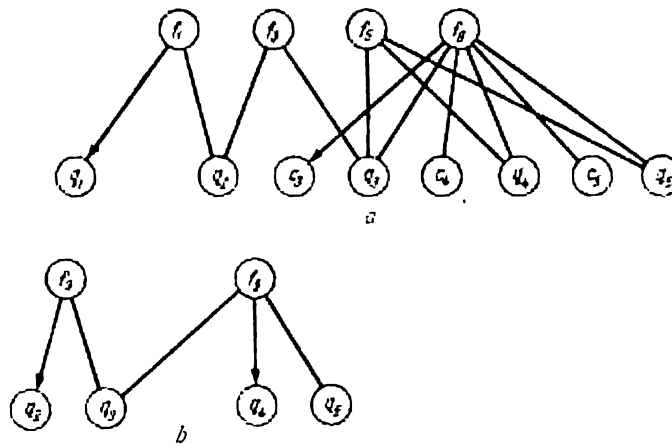


Fig. VII-13. Sous-graphes bilatéraux

pour variables indépendantes c_2, c_4, c_5, q_3, q_5 et R. La structure générale de résolution du système (VII,12), représentée fig. VII-14, est la structure optimale, puisqu'elle ne comporte pas de circuits exigeant des calculs itératifs.

Dans l'analyse des équations de la description mathématique d'un STC, les conditions technologiques sont souvent liées à la nécessité

de limiter à l'avance les valeurs de certaines variables, ce dont il faut tenir compte en choisissant les variables indépendantes. Si par exemple il existe une contrainte sur la charge du réacteur, on attribue d'avance à q_2 le rôle de variable indépendante, en perdant ainsi un degré de liberté, et l'on réduit le graphe bilatéral initial, toujours à l'aide du même algorithme.

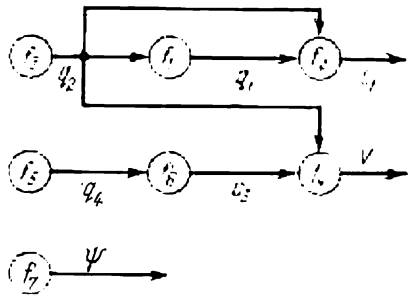


Fig. VII-14. Structure optimale de résolution du système d'équations (VII,12)

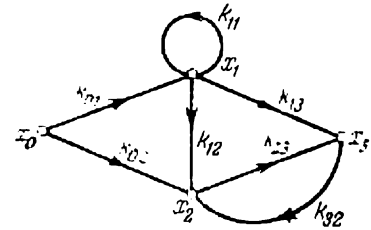


Fig. VII-15. Graphe de signaux d'un système de technologie chimique

Pour mettre en évidence l'influence des divers processus sur les propriétés du STC dans son ensemble, le plus commode est de faire appel au graphe de signaux du système.

Le *graphe de signaux* est un graphe orienté associé aux équations linéarisées de la description mathématique du système ; il reflète les relations de cause à effet entre les variables (signaux) et les paramètres du système ; les centres du graphe de signaux correspondent aux variables du système, et les branches aux coefficients qui caractérisent la liaison entre ces variables. La fig. VII-15 représente le graphe de signaux d'un STC dont la description mathématique prend la forme de l'équation matricielle

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{01} & k_{11} & 0 & 0 \\ k_{02} & k_{12} & 0 & k_{32} \\ 0 & k_{13} & k_{23} & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}.$$

L'analyse d'un STC à l'aide de graphes de signaux simplifie considérablement le calcul des fonctions de transfert du système et de la sensibilité de ses caractéristiques à une variation de ses paramètres. Une telle analyse facilite la prise en considération de l'influence des recyclages et de l'action des parasites sur le STC ; elle simplifie le problème de la mise au point de systèmes de commande stables et peu sensibles.

La *sensibilité* d'un STC est définie comme le rapport de la variation du coefficient de transmission du système (en pourcentage) à la variation (en pourcentage) du coefficient de transmission de l'un

de ses sous-systèmes ou à celle d'un certain paramètre du système [6] :

$$S_{K_i}^{K} = \frac{\delta K/K}{\delta K_i/K_i} = \frac{\delta \ln K}{\delta \ln K_i},$$

où K est le coefficient de transmission total du système, K_i le coefficient de transmission d'un des sous-systèmes ou bien un paramètre du système.

On entend par coefficient de transmission le rapport de la variation d'un indice caractérisant les propriétés du système (par exemple, la qualité du produit) à celle de telle ou telle action extérieure (par exemple, les charges du système).

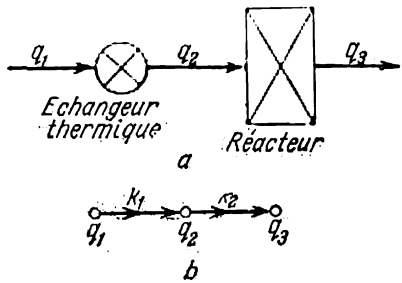


Fig. VII-16. Système de technologie chimique initial (*a*) et son graphe de signaux (*b*) ; q_i — courant thermique

Si l'on dispose d'un graphe de signaux du STC, on peut définir directement d'après ce graphe la sensibilité du système à la variation d'un paramètre α, à l'aide de la formule [6]

$$S_{\alpha}^{K} = \frac{\Delta^{\circ}}{\Delta} - \frac{\left(\sum\limits_{K} P_K \times \Delta_K\right)^{\circ}}{\sum\limits_{K} P_K \times \Delta_K},$$

où Δ est le déterminant du graphe ; Δ°, le déterminant du graphe obtenu en supprimant la branche α ; Δ_K, le mineur de Δ associé au $K^{\text{ème}}$ chemin ; P_K, la transmission du $K^{\text{ème}}$ chemin. La somme $\left(\sum\limits_{K} P_K \times \Delta_K\right)^{\circ}$ est calculée sur le graphe où la branche α est supprimée.

Dans le système en chaîne ouverte représenté fig. VII-16, la sensibilité est égale à 1 ; autrement dit, il existe une

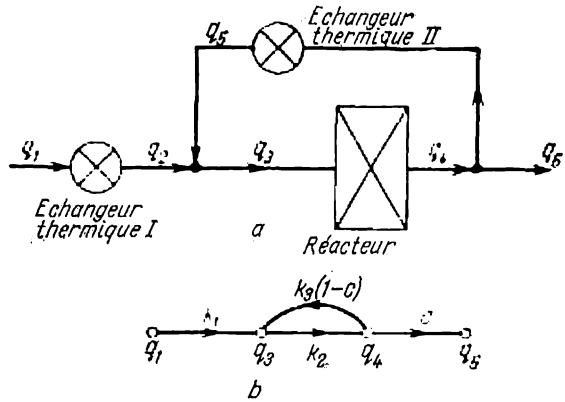


Fig. VII-17. Système de technologie chimique avec recyclage (*a*) et son graphe de signaux (*b*) ; q_i — courant thermique

correspondance univoque entre les variations des paramètres du processus et celles des caractéristiques de tout le système.

Dans le STC à recyclage de la fig. VII-17, la sensibilité du système à la variation des paramètres caractérisant l'échangeur thermique I (coefficient de transmission K_1) est $S_{K_1}^K = 1$; la sensibilité du même système à la variation des paramètres caractérisant le réacteur (coefficient de transmission K_2) est

$$S_{K_2}^K = \frac{1}{1 - K_2 \times K_3 \times (1-c)}.$$

Par rapport à la variation des paramètres caractérisant l'échangeur thermique II, qui est inclus dans le recyclage (coefficient de transmission K_3), la sensibilité est

$$S_{K_3}^K = \frac{K_2 \times K_3 \times (1-c)}{1 - K_2 \times K_3 \times (1-c)}.$$

Il est clair que dans le premier cas, le recyclage ne joue aucun rôle dans la variation des paramètres de l'échangeur I. Par contre, dans le second cas, la sensibilité du système aux variations du régime de fonctionnement du réacteur peut être diminuée par amplification de l'action sur le recyclage. Dans le dernier cas, les variations dans le régime de fonctionnement de l'échangeur II inclus dans le recyclage se répercutent en mauvaise part sur le régime de tout le STC.

On peut déduire de ce qui précède certaines conclusions concernant la sensibilité d'un STC avec recyclage. Pour que la sensibilité du STC soit notablement réduite, il faut que la transmission suivant le recyclage soit très supérieure à un. Pour diminuer la sensibilité du système à la variation des paramètres d'un appareil donné, il faut brancher ce dernier dans le circuit fermé, et qui plus est dans la branche suivant laquelle les courants se déplacent dans le sens direct. Il est souhaitable que les paramètres du recyclage (ou des appareils qui y sont inclus), ainsi que ceux des appareils extérieurs au circuit englobé par le recyclage, subissent le moins possible de variations ; en effet, le recyclage ne peut pas diminuer les sensibilités du STC à la variation de ces paramètres. Il en résulte aussi que pour maintenir une faible sensibilité du système aux variations des paramètres du recyclage lui-même, il faut faire la synthèse de systèmes à plusieurs circuits (par exemple, introduire un second recyclage englobant le premier, etc.). Toutefois, la synthèse des STC comprenant un grand nombre de recyclages et de liaisons technologiques croisées est un problème très complexe, qui exige la résolution de nombreuses questions aujourd'hui encore mal éclaircies. Par exemple, il est nécessaire de résoudre les problèmes relatifs à l'influence des cycles supplémentaires sur les propriétés du STC dans son ensemble, aux estimations analytiques de l'efficacité du fonctionnement d'un STC dont les courants technologiques ont une structure complexe, etc. L'élaboration de systèmes de commande pour les STC complexes revêt ces problèmes d'une actualité particulière.

Nous noterons en conclusion que la mise au point plus poussée de méthodes nouvelles et efficaces d'analyse et de synthèse des systèmes de la technologie chimique est un problème important, dont la résolution permettra de replacer sur une base scientifique la mise en projet d'usines chimiques [10-12].

2. Analyse des systèmes en technologie chimique

L'utilisation des méthodes de la cybernétique en technologie chimique rend possible une *analyse des systèmes* dans laquelle l'étude et l'organisation d'un processus de production, considéré en tant que système, se font en accumulant, puis en enrichissant toute l'information obtenue sur les installations d'essai (à commencer par les recherches en laboratoire) et celle qui est acquise lors de la synthèse, et en mettant cette information en pratique sous forme d'algorithmes sur calculateur électronique. A la dernière étape, après une simulation mathématique de tout le système, l'information enrichie et systématisée est transmise pour être utilisée dans le projet de STC. L'analyse des systèmes est un principe scientifique qui permet de réduire fortement dans l'industrie les délais de réalisation des études de laboratoire. Nous examinerons plus en détail les diverses étapes d'une telle analyse [13].

La première étape — effectuée lors des expériences en laboratoire — détermine les caractéristiques physico-chimiques du processus au niveau des paramètres microcinétiques (moléculaires).

Les recherches microcinétiques permettent de préciser les cheminements possibles des réactions, de choisir parmi eux le plus sûr et de calculer l'ordre et les constantes des vitesses des réactions. Ces recherches sont poursuivies en laboratoire de manière à étudier la cinétique de la réaction sous sa « forme pure », non soumise à l'influence des conditions de mélange des réactifs, des effets thermiques et de diffusion et des réacteurs à circulation, différentiels ou intégraux avec courant. Lorsqu'on réalise des recherches microcinétiques en laboratoire, les essais sont effectués en recourant aux méthodes scientifiques modernes d'expérimentation : on organise une expérience dirigée à plusieurs facteurs, dans laquelle on fait varier simultanément certains paramètres parmi les plus significatifs et l'on réalise, dans un but précis, la « sortie du processus en régime optimal ». Les recherches microcinétiques font obligatoirement appel aux calculateurs ; ceux-ci examinent rapidement toutes les solutions possibles des équations cinétiques et choisissent pour la réaction le cheminement le plus sûr sous différentes conditions de températures. L'utilisation sur calculateur de la méthode scientifique d'expérimentation dirigée à plusieurs facteurs permet de réduire le nombre d'essais nécessaire et de déterminer les conditions optimales d'écoule-

ment de la réaction chimique. De ce fait, le calculateur doit nécessairement faire partie intégrante de l'équipement d'un laboratoire chimique (sur la fig. VII-18, il s'agit d'un calculateur analogique).

La seconde étape — effectuée sur banc d'essai ou sur installation pilote lors des recherches sur la macrocinétique des processus de technologie chimique — sert à étudier l'influence exercée sur la cinétique chimique par les facteurs qui se manifestent lors de la réalisation d'un processus au stade de production: conditions d'organisation des courants de réactifs et de leur mélange (prise en considération du type supposé d'appareil industriel), influence des effets calorifiques et de diffusion dans les appareils.

On commence les recherches macrocinétiques par le choix du type d'appareil et de son modèle mathématique et l'on fait les expériences sur des installations d'essai agrandies. Malgré la diversité des appareils de technologie chimique, il est possible de les systématiser tous d'après le type de leurs modèles mathématiques (modèles de déplacement, de mélange, à diffusion, en cellules et combinés). Le fait qu'on dispose au préalable de la description mathématique de ces types de modèles permet de composer un modèle mathématique complet du processus réel, où l'on tient compte des contraintes macrocinétiques déduites des conditions industrielles concrètes dans lesquelles a lieu le processus. Dans un avenir rapproché, la technologie chimique fournira pour l'étude scientifique de tous les processus types qui la concernent des choix de programmes et d'algorithmes pour les modèles mathématiques de ces processus.

Toutes les analyses de processus au macro-niveau se font également en faisant appel à un calculateur, ce qui réduit le nombre des essais requis et permet de ne mettre au point sur l'installation industrielle que les variantes optimales d'écoulement du processus. Au stade de l'étude de la macrocinétique, il est indispensable d'utiliser les méthodes de simulation et d'optimisation décrites dans ce livre, les lois de la macrocinétique et les principes de construction des appareils de technologie chimique.

A la suite des recherches faites aux micro- et macro-niveaux, on donne une formulation objective de toutes les conditions nécessaires et suffisantes pour créer le processus de technologie chimique optimal.

Après avoir accompli l'examen micro et macrocinétique du processus et sa formulation mathématique, on fait sur le calculateur la simulation mathématique proprement dite. Les coefficients des équations du modèle du processus sont calculés et corrigés directement sur l'installation d'essai agrandie par le biais d'expériences spéciales. Pour vérifier si le modèle mathématique est convenablement adapté au processus analysé, on recourt à la méthode expérimentale de perturbation par introduction d'une substance (indicateur) dans l'appareil étudié, afin d'obtenir une courbe de réponse ou une caractéristique transitoire du système qui en décrit les propriétés; on se sert aussi d'estimations statistiques.

Microcinétique

1. Mécanisme de la réaction chimique

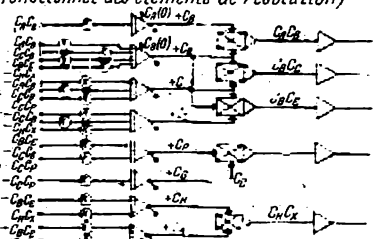
$$A + B \xrightarrow{K_1} C$$
$$C + B \xrightarrow{K_2} E + P$$
$$C + P \xrightarrow{K_3} G$$
$$B + E \underset{K_5}{\overset{K_4}{\rightleftarrows}} H + X$$

2. Constantes de vitesse de réactions, constantes d'équilibre, concentrations initiales des réactifs de départ

3. Equations cinétiques

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -K_1 C_A C_B$$
$$\frac{dC_B}{d\tau} = -K_1 C_A C_B - K_2 C_C C_B - K_4 C_B C_E + K_5 C_H C_X$$
$$\frac{dC_C}{d\tau} = K_1 C_A C_B - K_2 C_C C_B - K_3 C_C C_P$$
$$\frac{dC_E}{d\tau} = K_2 C_C C_B + K_5 C_H C_X - K_4 C_B C_E$$
$$\frac{dC_P}{d\tau} = K_2 C_C C_B - K_3 C_C C_P$$
$$\frac{dC_G}{d\tau} = K_3 C_C C_P$$
$$\frac{dC_H}{d\tau} = K_4 C_B C_E - K_5 C_H C_X$$
$$\frac{dC_X}{d\tau} = K_4 C_B C_E - K_5 C_H C_X$$

4. Utilisation d'un calculateur analogique pour étudier la cinétique de la réaction (schéma fonctionnel des éléments de résolution)



5. Graphiques de la résolution sur «machine»

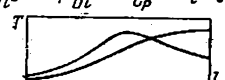
Macrocinétique

1. Choix du type de réacteur chimique

2. Modèle mathématique

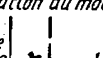
$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -D\frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2} + U\frac{\partial C_i}{\partial l} \pm W_i$$

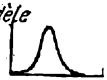
$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda\frac{\partial^2 T}{\partial l^2} - UC_p\frac{\partial T}{\partial l} \pm \frac{1}{C_p}\sum H_i W_i - \frac{4\alpha}{\alpha_p}(T - T_x)$$



3. Vérification de l'adaptation du modèle au réacteur

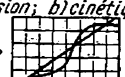
Etablissement de la structure du modèle hydrodynamique





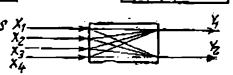
Etablissement du domaine d'écoulement du processus: a) de diffusion; b) cinétique; c) mixte

Stabilité thermique



Optimisation

Dynamique des processus (choix des canaux de commande)



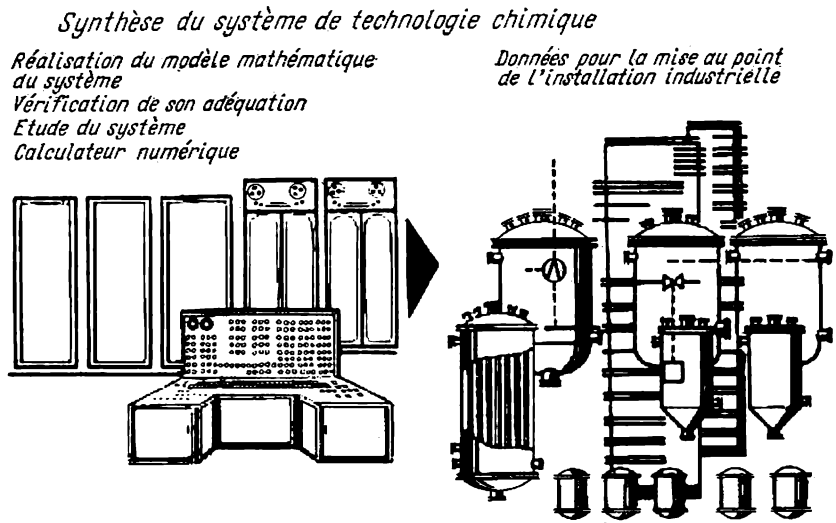


Fig. VII-18. Schéma de l'analyse des systèmes formés par les processus de la technologie chimique

A la troisième étape sont résolus les problèmes de synthèse et d'analyse des systèmes de la technologie chimique (STC). On peut séparer par convention ces problèmes en deux classes :

1. Les problèmes opérationnels, liés au choix de la structure des connexions technologiques entre les parties du système (appareils ou ensembles d'appareils), à la planification optimale du comportement du système dans son ensemble et dans ses constituants. Les problèmes opérationnels sont résolus au stade de la conception optimale des STC.

2. Les problèmes fonctionnels, portant sur la réalisation des projets et sur la stratégie de fonctionnement des STC lorsque surgit telle ou telle situation non prévue dans les plans. Les problèmes fonctionnels sont résolus lors de la direction des STC en conditions de production.

La résolution de ce genre de problèmes suppose l'existence d'un modèle mathématique de STC, qui doit représenter non plus seulement les divers processus avec leurs liaisons technologiques, mais aussi les critères économiques de fonctionnement du système et la dynamique de l'interaction entre ses éléments, le fonctionnement de ces derniers ayant des objectifs différents et parfois même contradictoires.

Les principales difficultés qui apparaissent dans l'analyse et la synthèse mathématiques des STC composés d'un grand nombre d'appareils sont celles qui sont engendrées par la multidimensionnalité des problèmes à résoudre et par le problème de décomposition qui en résulte, ainsi que par le procédé de représentation de la description mathématique des divers processus. Pour surmonter ces difficultés, il faut dans la résolution des problèmes d'analyse et de synthèse des STC employer les modèles mathématiques de la théorie des graphes, de la topologie, du calcul matriciel et de la théorie des ensembles.

Le problème fondamental de la production chimique consiste à obtenir un produit donné avec un équipement de coût minimal et une utilisation maximale des matières premières et de l'énergie, c'est-à-dire avec un minimum de dépenses en capital. Ce but peut être atteint en choisissant de façon optimale l'équipement technologique nécessaire et en élaborant pour l'assembler un schéma technologique rationnel.

La méthode d'analyse des systèmes qui vient d'être exposée possède les avantages suivants :

1. On ne fait rien de trop à aucun stade de l'analyse du processus : n'est obtenue que l'information nécessaire et suffisante.

2. A chaque stade de l'analyse, les réponses du calculateur réduisent fortement la durée de l'expérimentation proprement dite. Seuls sont faits les essais qui se montrent en accord avec le régime optimal. On élève de la sorte l'efficacité de l'analyse tout entière puisque cette méthode diminue les dépenses matérielles liées

aux expériences, réduit la durée nécessaire à une étude complète des facteurs analysés, ménage les forces des chercheurs, etc.

3. L'information obtenue à chaque stade de l'étude est enrichie au fur et à mesure jusqu'à ce qu'on obtienne un modèle mathématique complet du processus dans son ensemble.

4. Les résultats des recherches en laboratoire peuvent être mis en pratique dans l'industrie dans les délais les plus brefs.

La méthode de l'analyse des systèmes apparaît de plus en plus comme l'unique voie possible pour étudier scientifiquement tous les processus nouveaux qui sont en cours d'élaboration.

Perspectives de création et de développement des entreprises chimiques. La perspective la plus immédiate de développement des entreprises chimiques est la création d'*usines automatiques*. Dans l'industrie chimique, surtout là où les processus de transformation de matière se déroulent en un courant continu, les conditions objectives suivantes sont réunies pour résoudre ce problème:

1. Le caractère continu des processus technologiques implique la possibilité de les automatiser.

2. Les méthodes de simulation mathématique des processus de la technologie chimique et les acquis de la cybernétique appliquée permettent de reproduire avec une précision suffisante les processus en projet grâce aux calculateurs, ce qui rend possible une organisation cybernétique du processus.

Deux principes sont à la base de la réalisation d'une usine automatique:

1. Une organisation cybernétique.

2. Une automatisation efficace.

A l'heure actuelle, les systèmes de commande automatique (SCA), lorsqu'ils sont installés dans une usine chimique en exploitation, utilisent habituellement leur calculateur de commande (CC) pour découvrir les erreurs et les imperfections du projet du système; ils remplissent ainsi les fonctions d'analyseurs de la production. Une part considérable de l'algorithme de commande, avec le temps et le volume de mémoire du CC qui lui sont liés, est dépensée à éliminer l'influence de ces imperfections sur le cours normal du processus technologique. Quand celle-ci est éliminée, l'efficacité des SCA est fortement réduite. Comme les SCA sont d'un coût élevé et d'une fiabilité relativement faible, il est économiquement plus rentable de chercher à reconstruire certains centres du processus. Quant aux fonctions d'analyse de la production, elles peuvent être prises en charge par un système mobile de collecte et de traitement de l'information, qu'il est possible de brancher sur un nouvel objectif après en avoir tiré les recommandations relatives au perfectionnement du SCA.

Le volume du SCA d'un processus de technologie chimique est fonction des lacunes dans les connaissances qu'on a du processus;

il constitue un indice quantitatif de l'imperfection des installations technologiques.

On peut dans la conception d'une usine automatique distinguer les étapes suivantes: a) élaboration du schéma technologique du processus; b) élaboration du SCA des processus technologiques; c) étude des possibilités de transférer en tout ou en partie les fonctions du SCA au processus lui-même (par l'organisation de nouvelles liaisons et autres); d) correction du projet, ... etc. Les étapes qui viennent d'être énumérées se fondent obligatoirement sur la méthode d'analyse des systèmes décrite plus haut.

L'étape « b» offre la possibilité de créer des systèmes de commande automatique à auto-réglage et auto-apprentissage; ceux-ci, branchés sur les installations technologiques de tête, peuvent mettre au point « par eux-mêmes» des algorithmes de commande pour la série de processus qui suit. Le passage aux systèmes à auto-apprentissage et leur réalisation pratique sont rendus possibles par la mise au point des principes fondamentaux de commande des processus types.

L'arsenal des moyens de réalisation de l'étape « c» peut être très étendu. On voit déjà actuellement des projets comportant des éléments d'organisation « cybernétique» du processus. Il en est ainsi, par exemple, du projet d'agrégat de machines « de grande puissance» pour la synthèse de l'ammoniac. Dans cet agrégat, l'augmentation de la teneur en méthane du gaz converti qui fait suite à la section de conversion du gaz naturel provoque une accumulation de méthane dans le gaz de circulation de la section de synthèse de l'ammoniac, d'où un accroissement du nombre de soufflages dans le système. On sépare l'ammoniac des gaz de soufflage, qui sont ensuite brûlés dans le foyer d'un convertisseur à tuyau. La combustion du méthane et de l'hydrogène contenus dans le gaz de soufflage a pour conséquence une élévation de la température des gaz du foyer, ce qui aboutit à une baisse de la teneur du gaz converti en méthane. Ce schéma possède une structure et des liaisons dont le principe est semblable à un amplificateur opérationnel de calculateur analogique à action en retour. On a, pour employer les termes de l'électronique, une « réaction négative en profondeur», qui rend le schéma insensible aux variations aussi bien à l'entrée qu'à l'intérieur du système. Cette réaction englobe les sections de conversion de mine et de conversion de l'oxyde carbonique, ainsi que la section d'épuration et de précatalyse, ce qui simplifie dans une large mesure la commande de l'agrégat.

A l'étape « c», on peut non seulement faire appel à l'organisation de nouvelles liaisons, mais encore employer des substances « informatrices», dont la variation des propriétés ou de la structure sert à informer sur l'état du processus, et des substances « régulatrices », dont l'addition en faible quantité peut provoquer la modification souhaitée des paramètres du processus. A l'heure actuelle, le contrôle d'un processus s'accompagne d'une variation des courants de matière, ce qui entraîne inévitablement une diminution de la productivité

des installations technologiques. L'addition d'une substance « régulatrice» ne suscitera pas pratiquement de variations des courants de matière tout en permettant de conduire le processus dans la direction désirée.

Dans la simulation d'un processus technologique, on cherche à obtenir que le modèle électronique s'adapte aussi parfaitement que possible au processus. On peut dès lors affirmer de façon équivalente que les processus électriques qui ont lieu dans le calculateur analogique reflètent le processus chimique, ou bien, que le processus technologique reflète les processus électriques qui se passent dans le schéma donné du calculateur analogique. Il est par conséquent possible de concevoir le processus de telle manière que les fonctions du SCA soient déférées en tout ou en partie soit au processus lui-même, soit à un processus secondaire organisé en parallèle et assurant, outre la fabrication du produit désiré, la commande du processus technologique principal. Ce processus parallèle est dans ce cas l'analogue technologique d'un régulateur électronique (ou pneumatique).

Ainsi, un processus technologique organisé cybernétiquement remplit les fonctions de traitement des matières premières ainsi qu'une série de fonctions liées au calcul de ses caractéristiques d'état généralisées; il assume enfin les fonctions d'auto-commande.

Actuellement, la plus grande difficulté que pose le passage à la réalisation d'une usine automatique est le problème de la fiabilité de l'appareillage du processus et des éléments des systèmes de commande automatique. Vient ensuite le problème de la quantité et de la qualité de l'information dont on dispose et de la rapidité de son traitement. On doit accorder une attention particulière à la fiabilité des systèmes de commande automatique, car la mise hors service d'un élément du SCA peut entraîner des pertes considérables. La création de processus organisés cybernétiquement permettra de résoudre dans une large mesure ce problème, puisque les fonctions de direction seront transmises aux processus de commande, qui ont la même fiabilité que le processus principal.

BIBLIOGRAPHIE

1. Жаворонков Н., Кафаров В., Перов В., Мешалкин В., TOXT, 4, 2, 152 (1970).
2. Jackson J., Chem. Eng. Sci., 19, 1-4 (1956).
3. Kamatsu S., J. Eng. Chem., 60, N° 5, 36 (1968).
4. Andrew S. M., Trans. Inst. Chem. Eng., 46, 4, 123 (1968).
5. Mason S., Zimmerman G., Les circuits et signaux électroniques et leurs systèmes.
6. Оре О., Теория графов [Théorie des graphes], изд. « Наука », 1968.
7. Корах М., Гашко Л., TOXT, 2, 3 (1968).

8. Lee W., Christensen J. H., Rudd D. F., A.I.Ch.E., Journal, 12, 6 (1966).
9. Himmelblau D. M., Chem. Eng. Sci., 21, № 5 (1966).
10. Кафаров В., Перов В., Мешалкин В., ДАН СССР, 192, № 3, 598 (1970) ; ТОХТ, 4, 5, 745 (1970).
11. Нагиев М., Теория рециркуляции и повышение оптимальности химических процессов [Théorie de la recirculation et amélioration de l'optimisation des processus chimiques], изд. « Наука », 1970.
12. Островский Г., Волин Ю., Методы оптимизации сложных химико-технологических схем [Méthodes d'optimisation des schémas chimico-technologiques complexes], изд. « Химия », 1970.
13. Кафаров В., сб. « Будущее науки », изд. « Знание », 1971.

INDEX

Action(s) en retour 29
— — dans la structure d'un automate logique 57, 58
— — négative 29, 30
— — positive 29
— —, schéma de branchement d'un relais pneumatique 69
— —, système de contrôle 48, 49
— — technologique 230
Algèbre de la logique 52, 55, 59, 60
ALGOL 106
Algorithme(s) 14, 105
— de CND 75
— de commande 52, 60
— — d'un système avec mémoire 58
— — de trois appareils 65, 70, 71
— de simulation 139, 282
Amplificateur opérationnel à trois étages 93
Analyse
— de corrélation 153, 196
— dimensionnelle des réacteurs (du processus) 15, 453
— de régression 153, 192, 199
— des systèmes en technologie chimique 524
Appareils de contrôle et de mesure, caractéristiques en information 38
Automate(s) logique(s)
— —, actions en retour dans la structure, 57, 58
— —, arguments d'entrée et fonctions de sortie 57
— —, synthèse 66
Automatisation complexe 71

Barrière du nombre de dimensions 154
Bit 22
« Boîte noire » 20, 21, 186
Box et Wilson, méthode de 153, 230
Brandon, méthode de 153, 203
Calcul
— d'un échangeur de chaleur 255, 256
— de réacteurs adiabatiques 359, 360
— — avec ou sans prise en compte de l'état macroscopique du système 321, 342
— — polytropes 359, 360, 389
Calculateur(s) analogique(s) (CA) 17, 92, 108
— —, méthode d'essai des équations différentielles de la vitesse de réaction 406
— — « MN-7 » 94, 96
— —, organisation générale 92
— —, préparation de la composition des équations 96
— —, schéma d'assemblage de la structure d'un modèle en cellules 267
Calculateurs numériques (CN) 99
— —, classification 109
— —, ordre de résolution des problèmes 106
— —, organes 101
— —, rapidité de fonctionnement 100
Caractéristiques
— dynamiques 10, 33
— en fréquence 116
— statiques 450
Cascade
— d'agitateurs non idéaux 299, 300
— de réacteurs 164, 468
— — de mélange idéal, calcul 316, 317
— — à niveaux de mélange différents, calcul 350, 351
Cinétique chimique 302, 398, 445
— —, analyse, méthode(s)
— — d'anamorphose semi-logarithmique 420
— — de circulation 443
— — des concentrations excédentaires 406
— — de la demi-transformation 404
— — différentielle 406
Cinétique chimique
— — analyse, méthodes

Cinétique chimique
— —, analyse, méthodes
— — des exclusions 405
— — du générateur de turbulences 443
— — des hyperboles 414
— — intégrale 403
— — de Levenspiel 408
— — des moindres carrés 408
— — des rapports de temps 409
— — du réacteur adiabatique 443
— — des vitesses initiales 406
—, choix de l'équation 432
— des réactions catalytiques hétérogènes 431
—, temps optimal de sélection des essais 423
Coefficient(s)
— de concordance structurelle 38, 42
— de corrélation 192, 196
— de détermination 80
— d'efficacité d'un réacteur 323, 459
— de régression 188, 207
— de stabilité thermique 456
— de transmission du régulateur 36
— — d'un STC 522
— — d'un système 32, 33
Commande
— à action en retour technologique 230
— automatique 11, 51
— — au niveau de l'optimisation des processus 76
— —, problème 51
— logique 53
— des réacteurs 494
Commutation de l'équipement 53
Composants clefs 304
Constante d'équilibre des réactions réversibles 309
— de vitesse d'une réaction 303
— — —, variation en fonction de la température 422
Constantes de temps 448
— — des appareils de contrôle et de mesure 41
— — des régulateurs 49, 51
— — du système 31
Contraste de détermination 213
Contrôle automatique 44
— avec compensation de la perturbation 47
—, loi 34, 35, 49
—, non-uniformité résiduelle 49
— de la température dans un réacteur adiabatique 496
Coordonnées de phase 175
Corrélation
—, coefficient 192, 196
— multiple, méthode 196
—, rapport 196
Courbes
—, *C*- et *F*- 25, 26, 111, 112, 120, 125, 130
Courbes d'élan 30
— de réponse (de distribution) 123, 321, 322
— de sortie du produit obtenues sur calculateur analogique 99
Critère(s)
— de contact et d'équilibre 453
— de Damkeler 453
— de non-idéalité du mélange 144
— d'optimisation 151
— de similitude 453
Cybernétique, définition 7, 17, 22

Degré
— d'auto-ajustement 33
— d'un centre du graphe d'information 517
— de ségrégation 342, 368
Degré de transformation
— — dans des réactions endo et exothermiques 365, 369
— — et sélectivité 332, 333, 382
— — et stade de limitation 426
— — et temps de séjour 326, 327, 366
— — pour des modèles combinés 335
— — — de déplacement et de mélange idéal 311, 327
— — pour des réacteurs adiabatiques et polytropes 362, 367, 384
— — — en cascade 328
Description mathématique
— — des modèles de structure des courants dans les appareils 119
— — des processus 14, 136, 137

Echangeurs de chaleur
— —, calcul 255
— —, fonctionnement 257, 258
— —, modèles 248
Effet(s)
— de glissement 339
— d'interaction 188
— linéaires 188
— de paroi 462
— quadratiques 188
Enregistrement de l'information 42
Entrées et sorties des systèmes 7, 11, 18
Entropie
— de la graduation de l'appareil 40
— d'information, équation 23, 24
Equation(s)
— d'Arrhénius 422
— aux dimensions, obtention 463
— de la cinétique, choix 432, 433
— de la description mathématique 14, 136, 137

Equations(s)
— d'entropie d'information (de Shannon) 23, 24
Equation(s) normales, système 190
— de régression 188, 203, 204
— de Vant'Hoff 310
— de Yang et Hougen 428
Erreur(s)
— aléatoire 446
—, matrice 203
— systématique 446
Espace
— factoriel 187
— de phase 78, 176
Estimations
— absolument correctes 210
— intégrales 38
— mixtes 212
— pour la proximité de l'optimum (« variation de la moyenne ») 232
Expérience
— active et passive 186
— factorielle complète (EFC) 205
— — —, semi-réplique 212
— — fractionnaire (EFF) 211

Facteurs 187
— d'efficacité du catalyseur 487, 488
—, niveaux 205
Fonction(s)
— d'adéquation du modèle 146
— delta 25, 115, 344
— de distribution 111
— d'intensité 141
— de réponse 187
— de transfert 19, 118, 119
— — des modèles 124, 125, 265
— d'utilité (fonction économique) 77, 151, 156, 170
FORTRAN 106

Gauss-Sseidel, méthode de 185
Gradient de la grandeur 167
Graduation d'un appareil de mesure 39
Grandeur(s) (variables)
— de commande 11, 18
— d'entrée et de sortie 11, 18
— fictive 206
— intermédiaires 18
— de perturbation 11
Graphe
— de courants 514
— d'information bilatéral 517
— de signaux 521

Hamiltonien 178

Image 117
Information 7, 11, 12
Information, enregistrement 42
—, équation d'entropie 23, 24
—, mot 101
—, transmission 90
—, unité 22
I-régulateurs 35, 36, 49

Kotelnikov, théorème de 29

Lagrange, méthode des multiplicateurs de 153, 155
Laplace, méthode opérationnelle de 116
Lignes de contour de la fonction d'utilité 151, 152

Maillon(s)
— à inertie et sans inertie 26, 27
— de dérivation 26, 27
— d'intégration 27
— d'oscillation 27, 28
— de retard pur 28
— types d'un système 25
Matrice(s)
— associée 513
— de corrélation (des erreurs) 203
— dans l'analyse de régression 199
— de planification 206, 219, 222
—, rang 307, 308
— stochastique 295
— de transformation 511
Mélanges en milieu liquide 292
Méthode(s)
— de calcul avec rencontre 283
— du calcul de plateau en plateau 283
— de planification des expériences 205
Modèle(s)
— adaptatifs 79, 80
—, adéquation du système réel 14, 15, 140
— analytiques 19
— à paramètres distribués et concentrés 17
dynamique 18, 20
des échangeurs de chaleur 248
— fonctionnel d'information 85
— mathématique complet 19
— de « Monte-Carlo » 19
—, principe des blocs 17
—, — d'isomorphie (d'analogie) 16, 17
—, problème de la correction 145
— rigides 19
statique 17, 20
— statistiques 19
— stochastiques 19

Modèle(s) des processus
— d'absorption dans les colonnes à remplissage 259
— à paramètres distribués 253
— asymétrique et symétrique 261, 262
— avec prise (sans prise) en compte du mélange longitudinal 260, 261
—, choix et construction 135
— de circulation à structure variable 292
— de colonnes de rectification à plateaux 269-279
— d'extracteur à liquide 291
— instationnaire 251
— stationnaire 249
— stochastique 299
—, structure 111
— thermiques 248
— de transfert de masse 259
Modèle(s) des réacteurs
— à action périodique 313, 314
— à diffusion 120, 314, 358
— avec glissement 340
— avec prise en compte du transfert de chaleur 356
— combinés 124
— — à by-passe 129, 130, 131, 143
— — à circulation 129, 131, 144
— — (d — m) et (m — d) 335, 337, 369-371
— — en cellules 129, 133
— — de mélange 125, 128, 130
— de déplacement idéal 28, 119, 120, 124, 143, 311
— en cellules 123, 133, 264, 265
—, fonctions de transfert 124
— de mélange idéal 26, 120, 121, 124, 141, 142, 314
— non isothermes 363
Molécularité des réactions 303

Niveau(x)
— des facteurs lors de la planification des expériences 205
— de mélange 342
— d'un signal 28

Opérateur technologique 505
Optimisateur automatique 182
Optimisation des processus 151
— analytique 154
— —, méthode(s)
— — des multiplicateurs de Langrange 153, 155
— — du principe du maximum 153, 154
— — de la recherche analytique de l'extremum 153, 154
— — variationnelles 153, 154
Optimisation
— automatique 80, 153, 182, 183
—, critère 151
— dynamique 20, 77, 151
— par le gradient 165
— —, méthode(s)
— — des deux dérivées 172
— — du gradient 153, 166, 167
— — de la plus grande pente (de l'ascension rapide) 166
— du programme de production optimal dans le cas où les ressources de production sont limitées 86
— statique 20, 76, 151
— statistique 153, 186
Ordre d'une réaction 303, 304
Original 117

Paramètre(s) d'un processus
— concentrés et distribués 17, 253
— d'entrée et de sortie 18
— d'optimisation 187
—, stabilisation 11, 50
— technologiques 473
Parasites (bruits) 28
Perturbation(s) 7, 11, 18
— en échelon 25, 26, 120, 125
— en impulsion 25, 26, 120, 125
— sinusoïdale 25, 26
—, système de régulation avec liaison directe 44, 45, 48
PI- et PID-régulateurs 36
Plan(s)
— de composition (séquentiels) 218
— optimal à deux niveaux (plan 2^k) 205
— orthogonaux 218
— rotatables 221
— du simplexe (saturés) 228
Planification des expériences 186
— de l'EFC 211, 212
— d'évolution 230
— par la méthode de la plus grande pente 216
— rotatable 215, 222
— du simplexe 226
Portrait de phase 78, 79
P-régulateurs 35, 36
Principe
— des blocs 17
— de la « boîte noire » 20, 21
— de construction de dispositifs automatiques par blocs et agrégats 84
— d'isomorphie 16
— du maximum 153, 154, 175
— d'optimalité 161
— de similitude 13
Processus 8
—, analyse dimensionnelle 15, 453

Processus, coefficient de stabilité thermique 456
—, description mathématique 14, 136
— déterministe 9
—, stade de limitation 424
— stochastique 9, 299, 300
— type (système type à commander) 9, 11
Programmation automatique et manuelle 104, 105
— dynamique 153, 154, 161, 162
— géométrique 153, 157
— linéaire 153, 159, 160
— mathématique 153
— par la méthode du simplexe 160

Réacteur(s)
— à action périodique 313, 345, 492
— à by-pass 129, 130, 373
— adiabatiques 356
— — autothermiques 393
— —, calcul 359, 360
— —, contrôle de la température 496
— —, équations suivant le modèle choisi 356
— à écoulement avec mélangeur 314
— — dans un tuyau 314
— — adiabatique à tuyau 358
— — autothermique à plusieurs tuyaux 395
— —, modèles 311, 312, 314
— —, stabilité du régime de fonctionnement 387
—, analyse dimensionnelle 15, 453
—, coefficient d'efficacité 323, 459
—, commande, schémas 494, 495
— de déplacement idéal 177, 327, 346, 363, 373
— isothermes 356
— de mélange idéal 176, 327, 346, 364, 380
—, optimisation de la conception 471
— polytrope 357
— —, calcul 359, 360, 389
— —, degré de transformation et température 384
— — de déplacement et de mélange idéal 357
— —, stabilité des régimes thermiques 377
—, profil de température optimal 177
—, volume, dimensions et coût 164, 315, 408, 463, 489, 490
Recherche
— analytique de l'extremum 153, 154
— automatique de l'optimum 184, 185
— aveugle et purement aléatoire 185
Recherche de l'extremum par la méthode des deux dérivées 173
— — — de la plus grande pente 170
— locale 185
Régression
—, coefficients 188, 207
—, ligne empirique 189
— linéaire d'un paramètre 190
— multiple 203, 204
— parabolique 194
— transcendante 195
Régulateurs, choix et types fondamentaux 35, 36
Régulation des colonnes de rectification 284
— automatique du fonctionnement des échangeurs de chaleur 257, 258
Relation de génération 213
Résistance(s)
— de diffusion 427
— et vitesses des processus 483
Rosenbrock, méthode de 169

Scaning 185
Schéma(s)
— de l'algorithme de commande de trois appareils 65
— d'un calculateur numérique 101
— d'un modèle de processus d'absorption 267
— des modèles combinés 130-134
— de résolution d'une équation 97
— d'un système adaptatif de commande 83
— — de régulation en chaîne ouverte 46
— — de technologie chimique 513, 520, 522
Sélectivité
— et degré de transformation 332, 333
— pour un réacteur polytrope 384, 385
— des réactions complexes 414
Signaux 25
—, enregistrement sur un diagramme 42
— d'entrée et de sortie 26, 27
—, volume 29
Simulation
— mathématique 7, 14
— —, étapes fondamentales 135
— — sur CA 92
— physique 13
Sortie de produit désiré 332, 492
Stabilisation des paramètres 11, 50, 284
Stabilité
— des régimes thermiques des réacteurs 377, 380, 387

Stabilité du système à contrôler et schémas de soustraction de chaleur 501
Stade de limitation d'un processus dans les systèmes hétérogènes 424
— d'une réaction complexe 305
Surface de réponse 152, 187, 216, 224
Système(s)
— à auto-ajustement et sans auto-ajustement 33
—, adéquation du modèle choisi 140
— à inertie 30
— astatiques 33
— à une et à plusieurs capacités 32
— automatisé de gestion de l'entreprise (SAGE) 10, 85
— avec recyclage 522
—, capacité 32
—, coefficient de transmission (d'amplification) 32, 33
— complexe de technologie chimique (STC) 10, 505
—, comportement optimal 77
—, constante de temps 31
—, entrées et sorties 7, 11
— des équations normales 190
—, état macroscopique ou microscopique 342
—, hiérarchie 10
— de numération binaire 22
— statiques 33
—, tableaux des branchements et des états 54, 55
—, temps de retard 31
—, trajectoire de phase du mouvement 176
Système(s) de contrôle et de commande
— à autoréglage 46, 80, 81
— adaptatif 79
— à liaisons multiples 75
— asservi 44
— avec compensation de la perturbation 47
— avec mémoire 57
— de commande numérique directe (CND) 72, 73
— de contrôle programmé 44
— en cascade 75
— extrémal 45, 182
Système(s) de contrôle et de commande
— fermé 8, 30, 48
—, fiabilité 82
— grands et petits 8
—, liaisons 21, 25, 29, 34, 505
— locaux 11
—, maillons types 21, 25
—, mesure de l'ordre 24
— optimales (SAO) 75, 76
— retardés ou non retardés 30
— de stabilisation 44, 284, 285

Table(aux)
— d'addition et de multiplication 23
— des branchements et des états 54
Température
— adiabatique 357
—, contrôle 496
— dans un réacteur à tuyau 387
Temps
— d'accès 101
— d'anticipation 36
— de demi-transformation 404, 405
— de distribution de l'indicateur 148
—, horaire (régime) optimal 423
— de l'isodrome 36
— de retard du système 31
— de séjour 111, 326, 327, 366, 351
Test
— de Cochane 193
— de Fischer 194, 211, 221, 235, 242
— de Student 193, 210, 221, 241
Trajectoire de phase 79

Usines automatiques 529

Variance
— de l'âge de toutes les molécules 343
— des coefficients 192, 210, 211
— ou dispersion d'une grandeur donnée autour de sa valeur moyenne 112
Volume
— de la mémoire 100
— des réacteurs 164, 408, 409
— du signal 29

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos 5

Chapitre premier. Notions fondamentales de cybernétique 7

1. Systèmes et processus 7
2. Simulation 12
   Simulation physique 13
   Simulation mathématique 14
3. Concepts fondamentaux de la théorie de l'information 21
4. Concepts fondamentaux de la théorie de la commande et des asservissements 29
5. Les types fondamentaux de régulateurs et leur choix 35
6. Caractéristiques en information des appareils industriels de contrôle et de mesure automatiques 38
7. Types et systèmes de contrôle automatique (SCA) 44
8. Commande automatique des systèmes de la technologie chimique 51
   Principes fondamentaux de la logique dans la commande des processus de la technologie chimique 51
   Modes fondamentaux de commande automatique des systèmes de la technologie chimique 71
   Système automatisé de gestion opérationnelle d'une entreprise (SAGE) 85
9. Moyens techniques de la cybernétique : les calculateurs 91
   Calculateurs analogiques (CA) 92
   Calculateurs numériques (CN) 99

Bibliographie 108

Chapitre II. Utilisation des méthodes de la cybernétique dans l'analyse des processus de la technologie chimique . . . . . .

1. Etablissement de la structure des modèles mathématiques de processus 111
2. Modèles types mathématiques de structure des courants dans les appareils 119
   Modèle de déplacement idéal 119
   Modèle de mélange idéal 121
   Modèle à diffusion 121
   Modèle en cellules 123
   Modèles combinés 124
3. Etapes fondamentales de la simulation mathématique des processus 135
4. Optimisation des processus avec emploi de modèles mathématiques 151
   Méthodes analytiques d'optimisation 154
   Programmation mathématique 157

Optimisation par les méthodes de gradient 165
Principe du maximum 175
Méthodes automatiques de recherche de l'optimum 182
5. Elaboration de modèles mathématiques par des méthodes statistiques expérimentales. Optimisation statistique 186
Notions fondamentales et définitions 186
Méthodes d'analyse de régression et de corrélation 189
Méthodes de planification des expériences 205
Bibliographie 246

Chapitre III. Modèles mathématiques des processus types de la technologie chimique 248
1. Processus thermiques 248
2. Processus de transfert de masse 259
Absorption dans les colonnes de remplissage 259
Rectification dans les colonnes à plateaux 269
Extraction liquide dans les colonnes de remplissage 291
3. Mélanges en milieu liquide par mélangeurs mécaniques 292
Bibliographie 301

Chapitre IV. Modèles mathématiques de réacteurs chimiques 302
1. Notions fondamentales de cinétique chimique 302
2. Modèles mathématiques de réacteurs isothermes 311
Modèle de déplacement idéal (réacteurs à tuyau) 311
Réacteurs à action périodique 313
Modèle de mélange idéal (réacteurs à écoulement avec mélangeur) 314
Modèle à diffusion (réacteurs de mélange à écoulement dans un tuyau) 314
Modèle de cascade de réacteurs de mélange idéal 316
3. Calcul de réacteurs par la courbe de réponse sans prise en compte de l'état macroscopique du système. Coefficient d'efficacité d'un réacteur 321
4. Efficacité de divers réacteurs 326
5. Relations entre la sortie de produit désiré, la sélectivité et le degré de transformation pour différents modèles de réacteurs 332
6. Modèles de déplacement — mélange et de mélange — déplacement. Effet de glissement 335
7. Calcul de réacteurs par la courbe de réponse avec prise en compte de l'état macroscopique du système 342
Calcul d'une cascade de réacteurs à niveaux de mélange différents 350
8. Modèles mathématiques de réacteurs avec prise en compte du transfert de chaleur 356
Comparaison des modèles non isothermes de réacteurs 363
Modèles combinés de réacteurs 369
Réacteurs de déplacement idéal à courants en by-pass 373
9. Stabilité des régimes thermiques des réacteurs 377
10. Détermination du profil de température optimal dans les réacteurs polytropes 391
11. Réacteurs autothermiques 393
Bibliographie 397

Chapitre V. Etude de la microcinétique d'un processus (obtention de l'information sur le processus chimique en appareils de laboratoire) 398
1. Méthode intégrale d'analyse des données expérimentales 403
2. Méthode différentielle d'analyse des données expérimentales 406

3. Méthode intégro-différentielle de détermination de l'ordre de la réaction (méthode des rapports de temps) 409
4. Méthode d'évaluation de la cinétique et de la sélectivité des réactions complexes (méthode des hyperboles). Choix du modèle du réacteur 414
5. Méthode d'évaluation de la cinétique par anamorphose semi-logarithmique 420
6. Détermination de la variation de la constante de vitesse d'une réaction en fonction de la température 422
7. Temps optimal de sélection des essais lors de l'étude de la cinétique des réactions chimiques 423
8. Détermination du stade de limitation d'un processus dans les systèmes hétérogènes 424
9. Détermination de la cinétique des réactions catalytiques hétérogènes 431
Choix de l'équation de la cinétique 432
Vérification finale de l'équation trouvée 442
Bibliographie 444

Chapitre VI. Etude de la macrocinétique d'un processus (obtention de l'information sur le processus en banc d'essai) 445

1. Notions générales 445
2. Analyse dimensionnelle des réacteurs chimiques 453
3. Application des données expérimentales à l'analyse des conditions de travail des réacteurs chimiques et à l'optimisation de leur conception 471
4. Commande des réacteurs 494
Bibliographie 504

Chapitre VII. Eléments de synthèse et d'analyse des systèmes de la technologie chimique 505

1. Position des problèmes de synthèse des STC et méthodes de résolution de ces problèmes 507
2. Analyse des systèmes en technologie chimique 524
Bibliographie 531

Index . . . 533

À NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur la traduction et la présentation de ce livre, ainsi que toute autre suggestion.

2, Pervi Rijski péréoulok,
Moscou, I-110, GSP, U.R.S.S.

Imprimé en Union Soviétique

DANS LA MÊME COLLECTION

ANALYSE QUALITATIVE

PAR V. ALEXÉEV

592 pages 14,5 × 22 cm, avec 51 figures, 2e édition revue. Relié toile sous jaquette.

L'auteur, V. Alexéev, est docteur ès sciences chimiques, ancien professeur à l'Université de Moscou.
Destiné aux élèves des établissements d'enseignement supérieur non spécialisés en chimie, le manuel expose les principes théoriques de l'analyse qualitative et décrit les réactions les plus importantes entre cations et anions, ainsi que l'analyse de leurs mélanges.
L'auteur détaille quelques réactions utilisées dans la recherche des cations et des anions par la méthode à la touche et la méthode microchimique.
Plusieurs chapitres sont consacrés à la recherche des ions titane, vanadium, molybdène et tungstène, ainsi qu'à l'analyse des métaux et des alliages.
Sommaire.— *Premier groupe de cations. Deuxième groupe de cations. Troisième groupe de cations. Quatrième groupe de cations. Cinquième groupe de cations. Eléments* Ti, V, Mo, W. *Anions. Analyse d'une substance (Recherche des cations et des anions). Analyse à la touche. Appendice. Index.*